



**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

**FAKULTA CHEMICKÁ**

FACULTY OF CHEMISTRY

**ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO  
PROSTŘEDÍ**

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

**CHARAKTERIZACE RAŠELIN**

CHARACTERIZATION OF PEAT

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**

MASTER'S THESIS

**AUTOR PRÁCE**

AUTHOR

**Bc. Štěpánka Freithová**

**VEDOUCÍ PRÁCE**

SUPERVISOR

**Ing. Josef Kotlík, CSc.**

**BRNO 2019**

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1253/2017  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studentka: **Bc. Štěpánka Freithová**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vedoucí práce: **Ing. Josef Kotlík, CSc.**  
Akademický rok: 2018/19

### Název diplomové práce:

Charakterizace rašelin

### Zadání diplomové práce:

1. Vypracovat literární rešerši na téma charakterizace a typologie rašelin.
2. Seznámení s metodami hodnocení termické stability materiálů (TG a DSC).
3. Příprava vzorků rašeliny a měření vybraných fyzikálně–chemických vlastností.
4. Vyhodnocení dat zejména k možnosti uplatnění těchto výsledků pro charakterizaci kontaktního podloží a diskuze výsledků

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Štěpánka Freithová  
student(ka)

Ing. Josef Kotlík, CSc.  
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Rašeliniště jsou považována za cenné ekosystémy na zemi a hrají důležitou roli při mnoha procesech v krajině i globálně. Jsou důležité pro zachování globální biologické rozmanitosti, hrají významnou roli v hydrologii krajiny, mohou být zdrojem pitné vody, pomáhají při minimalizaci povodní a přispívají k tlumení klimatických změn. Rašeliniště jsou jedním z největších terestrických zásobáren uhlíku, který do sebe ukládají po staletí. Z důvodů lidské činnosti dochází k ovlivnění jednotlivých funkcí rašelinišť a výsledkem může být vypouštění skleníkových plynů do atmosféry a uvolnění organického uhlíku do přilehlých vodních toků.

Předmětem diplomové práce je právě pochopení mechanismů vazby vody v rašelině a prozkoumání možných závislostí v rámci hloubkového profilu rašeliniště pomocí termických analytických metod, konkrétně pomocí metod termogravimetrie (TG) a diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC). Byla zkoumána stabilita vodních molekulových můstků (WaMB), kdy bylo zjištěno, že s rostoucí hloubkou rašelinové vrstvy se minimální teplota potřebná pro přerušení WaMB snižuje a celá struktura se tak stává méně stabilní. Na základě dat z TGA byly vyhodnoceny procesy uvolnění vody, byl zaznamenán klesající trend při degradaci termolabilních látek, a naopak stoupající trend u termostabilních látek v rámci rašelinového profilu.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Rašeliniště, rašelina, vodní molekulové můstky (WaMB), termogravimetrie (TG), diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC)

## **ABSTRACT**

Peatlands are considered to be valuable ecosystems on the Planet and play an important role in many processes globally likewise and in the landscape. They are important for maintaining a global biodiversity, play an important role in landscape hydrology and can be a source of drinking water. They can help minimize floods and contribute to climate change mitigation. The peat bogs are one of the largest terrestrial carbon reservoirs. They have been storing carbon for centuries. Many of peat functions are affected due to human activities. It can result into release of greenhouse gases into atmosphere and the excretion of organic carbon into watercourses.

The subject of the thesis is understanding of the mechanisms of water binding in peat and exploring possible dependencies within the depth profile of the peatlands using thermal analytical methods, more preciously using thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The stability of water molecule bridge (WaMB) was investigated. It was found out that the minimum temperature required for WaMB abatement decrease and the whole structure becomes less stable with increasing peat layer depth. Water release processes were evaluated with the meaning of the TGA measurements. A decreasing trend in the degradation of thermolabile substances and an increasing trend in thermostable substances within the peat profile were observed.

## **KEYWORDS**

Peatland, peat, water molecule bridge (WaMB), Thermogravimetry (TG), Differential scanning calorimetry (DSC)

FREITHOVÁ, Štěpánka. *Charakterizace rašelin*. Brno, 2019. 46 s. Diplomová práce. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/107936>. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Ing. Josef Kotlík, CSc.

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být použita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
podpis studenta

## Poděkování

*Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce panu Ing. Josefu Kotlíkovi, CSc. za cenné rady, věcné připomínky a vstřícnost při vedení mé diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala doc. Ing. Jiřímu Kučeríkovi, Ph.D. za poskytnuté konzultace. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině a nejbližším přátelům za podporu a zázemí.*

## OBSAH

1	ÚVOD .....	8
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	9
2.1	Rašeliniště .....	9
2.1.1	Rašeliniště v Evropě .....	10
2.1.2	Rozdělení rašelinišť .....	12
2.1.2.1	Ombrogenní rašeliniště .....	12
2.1.2.2	Geogenní rašeliniště .....	12
2.1.3	pH rašelinišť .....	12
2.1.4	Role rašelinišť při klimatických změnách .....	12
2.1.4.1	Uvolnění metanu z permafrostu .....	13
2.1.4.2	Požáry rašelinišť .....	13
2.2	Charakteristika rašeliny .....	13
2.2.1	Proces vzniku rašeliny .....	13
2.2.2	Chemické složení rašeliny .....	14
2.2.2.1	Vodní molekulové můstky .....	15
2.3	Typologie rašelin .....	15
2.3.1	Von Postova klasifikace rašelin .....	15
2.4	Využití rašeliny .....	16
2.5	Metody pro analýzu rašelin .....	17
2.6	Termická analýza .....	17
2.6.1	Vliv podmínek experimentu na měření .....	17
2.6.2	Diferenční kompenzační kalorimetrie .....	18
2.6.2.1	Instrumentace pro DSC .....	19
2.6.3	Termogravimetrie .....	20
2.6.3.1	Instrumentace pro TGA .....	21
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	22
3.1	Laboratorní vybavení .....	22
3.1.1	Použité chemikálie .....	22
3.1.2	Použité přístroje .....	22
3.2	Charakteristika odběru vzorku .....	23

3.3	Příprava vzorků.....	24
3.4	Analýza pomocí DSC .....	25
3.4.1	Stabilita vodních molekulových můstků .....	25
3.4.2	Množství vody ve vzorku .....	26
3.5	Analýza pomocí TGA.....	27
3.6	Měření pH.....	29
3.6.1	Na standardizovaném vzorku .....	29
3.6.2	Na mokré vzorku.....	29
3.7	Výpočet směrodatné odchylky .....	30
4	VÝSLEDKY A DISKUZE .....	31
4.1	Vyhodnocení stability vodních molekulových můstků .....	31
4.2	Vyhodnocení entalpie vypařování .....	33
4.3	Vyhodnocení procesů během měření pomocí TGA .....	34
4.4	Vyhodnocení pH.....	37
4.4.1	Na standardizovaném vzorku .....	37
4.4.2	Na mokré vzorku.....	37
5	ZÁVĚR.....	39
6	SEZNAM LITERÁRNÍCH ZDROJŮ .....	40
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....	45
8	PŘÍLOHY.....	46

# 1 ÚVOD

Rašeliniště patří mezi nejcennější ekosystémy na zemi a poskytují jedinečná přírodní prostředí pro mnoho rostlinných a živočišných druhů. Termín rašeliniště označuje rašelinové půdy spolu s rostlinnými společenstvy, které se vyskytují na jejich povrchu. Jedinečné prostředí rašelinišť zachovává podrobný záznam o jejich vývoji ve formě částečně rozložených rostlinných a živočišných zbytků. Jsou důležité pro zachování globální biologické rozmanitosti, hrají významnou roli v hydrologii krajiny, mohou být zdrojem pitné vody, pomáhají při minimalizaci povodní a přispívají k tlumení změn klimatu [1].

V poslední době se stále více klade důraz na pochopení funkce rašelinišť zejména s ohledem na dalekosáhlé environmentální procesy v rámci planety. Rašeliniště jsou jedním z největších terestrických zásobáren uhlíku a pokud budou ponechány v přirozeném stavu, mohou tento uhlík ukládat ve formě rašeliny i nadále. Mnoho rašelinišť bylo ovlivněno a stále je využíváno pro potřebu lidstva, ať už přímým hospodařením v krajině nebo nepřímým prostřednictvím výsledků ostatní lidské činnosti. Zatímco rašelinová půda, která je esenciální pro biotopy rašelinišť, zůstala na některých místech v různé tloušťce, biotopy rašelinišť (jejich biologická rozmanitost) byly lidskou činností silně ovlivněny [2]. Pokud je ovlivněn hydrologický režim rašeliniště, a to přestane být naplněno vodou, rozklad organické hmoty na rašelinu je zpomalen a dochází k rozkladu rašeliny. Výsledkem je uvolňování skleníkových plynů do atmosféry a rozpuštěný organický uhlík je uvolňován do přilehlých vodních toků.

Rašeliniště pokrývají okolo 4 miliónů km<sup>2</sup> neboli představují 3 % povrchu země a mnoho z nich je chráněno pomocí národních a mezinárodních legislativ. Jednotlivé státy jsou i nadále vyzývány, aby do svých závazků v mezinárodních dohodách (např. Pařížská dohoda o změně klimatu) zahrnuly obnovu rašelinišť. Spojené Království Velké Británie například zavádí strategický akční plán rašelinišť na podporu zmírnění klimatických změn a splnění mezinárodních cílů v oblasti biodiversity [3].

Předmětem této diplomové práce je právě pochopení mechanismů vazby vody v rašelině a prozkoumání možných závislostí v rámci hloubkového profilu rašeliniště pomocí termických analytických metod.

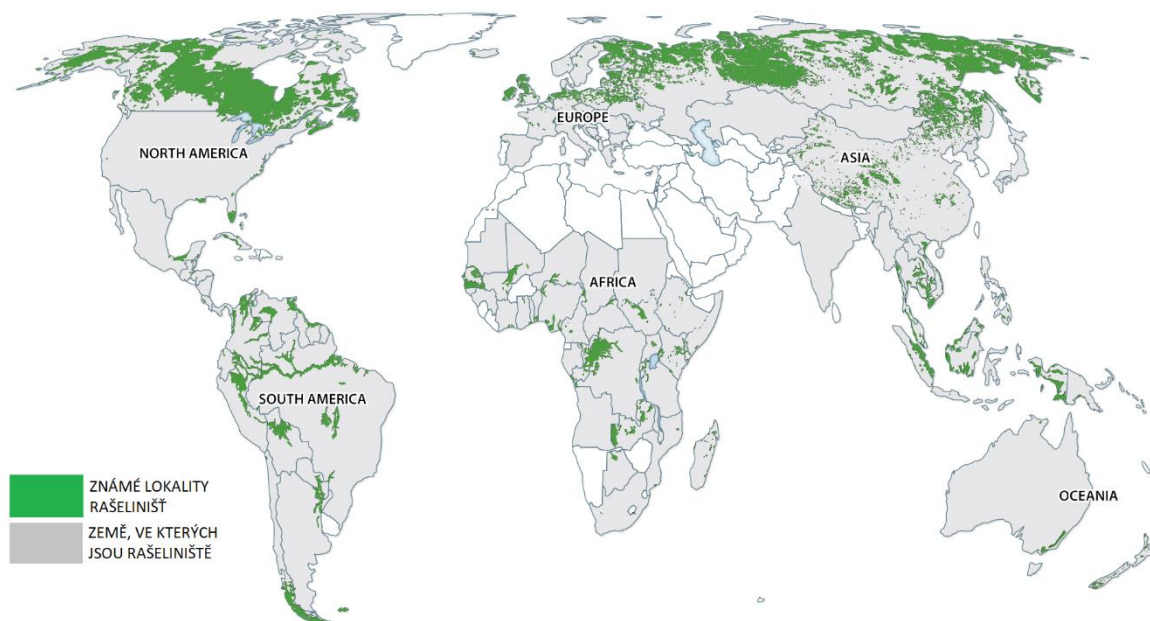


## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Rašeliniště

Za rašeliniště je považována oblast s nebo bez přítomnosti vegetace s přirozeně nahromaděnou vrstvou rašeliny na povrchu. Jsou to mokřadní ekosystémy, které se vyznačují akumulací organické hmoty, která je produkována a ukládána ve větším množství, než které je rozloženo, což vede k tvorbě rašeliny. Rašeliniště hrají důležitou roli v biosféře. Interagují se základními život podporujícími procesy, zahrnující biogeochemické cykly, podporují potravní řetězce, ovlivňují hydrologickou dynamiku a kvalitu vody a poskytují biotopy mnoha charakteristickým a vysoce přizpůsobeným rostlinným a živočišným druhům [4]. Na úrovni krajiny významně přispívají k biologické rozmanitosti a pomáhají snižovat dopady povodní.

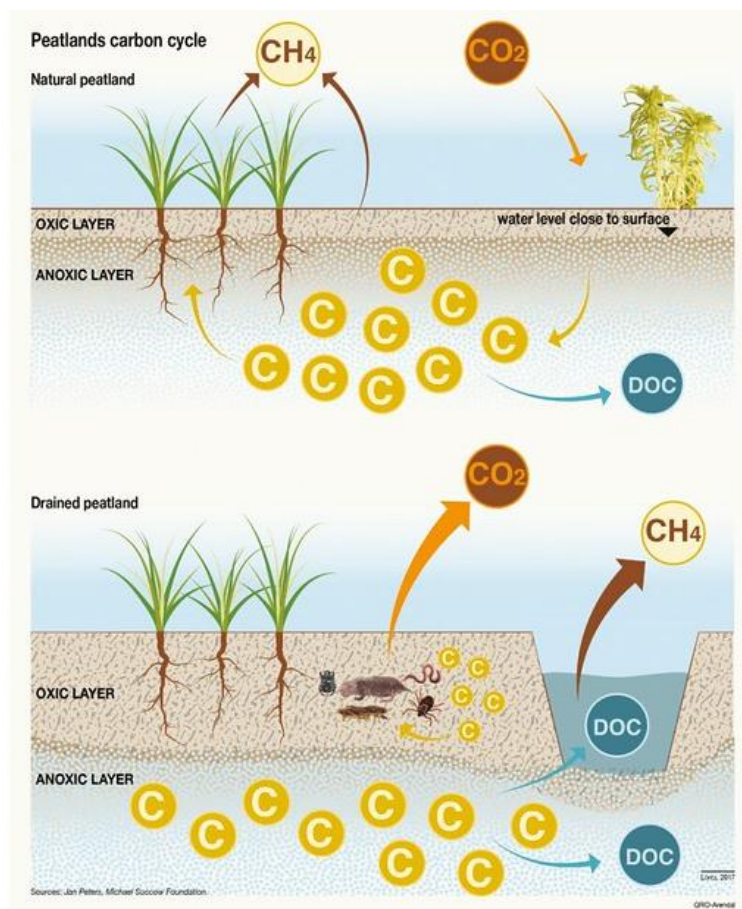
Rašeliniště představují 3 % plochy povrchu Země (Obrázek 1). Největší množství těchto mokřadů je v Kanadě a na Aljašce, v severní Evropě, na západní Sibiři a v jihovýchodní Asii. Je v nich uložena asi jedna třetina uhlíku, který je vázán v půdě a představují 10 % zásob sladké vody na planetě [5].



Obrázek 1: Distribuce světových rašelinišť [6].

Rašeliniště jsou jedním z nejdůležitějších globálních zásobáren terestriálního uhlíku kvůli procesu akumulace organického materiálu v rámci dlouhého časového období v těchto ekosystémech [7]. V nedotčených rašeliništích je rychlost půdní respirace omezena výškou vodního sloupce, a tedy část  $\text{CO}_2$  fixována ve fotosyntéze se hromadí ve formě rašeliny. Část uhlíku vstupujícího do systému je při anaerobních podmínkách přeměněna na metan ( $\text{CH}_4$ ) a poté je částečně uvolňován zpět do atmosféry. Přírodní rašeliniště proto hrají důležitou roli v globálním uhlíkovém cyklu (Obrázek 2) jako dlouhodobé zásobárny atmosférického oxidu uhličitého a také jsou zdrojem metanu. Rychlost a směr uhlíkových toků jsou ovlivněny interakcí mnoha biotických a abiotických faktorů, jako je vodní sloupec, teplota, míra živin

a struktura rostlinného společenství. Tento systém uhlíkové přeměny se může změnit z pozitivního k negativnímu výsledku během krátkého časového období jako výsledek relativně malých změn v některém z výše uvedených faktorů. Také odvodnění at' už z přírodního nebo průmyslového důvodu může přeměnit rašeliniště z dlouhodobých zásobáren na zdroje  $\text{CO}_2$  [8].



Obrázek 2: Uhlíkový cyklus v přírodních a v odvodněných rašeliništích [9].

### 2.1.1 Rašeliniště v Evropě

Existuje celá škála typů rašelinišť od mechových v arktické, subarktické a boreální oblasti, přes rákosové/ostřicové rašeliniště a lesní typ v mírných oblastech, až po mangrovníkové a lesní bažinové rašeliniště ve vlhké tropické oblasti. Rychlost akumulace rašeliny závisí na faktorech jako je vodní režim a teplota, ale obecně se rychlost přírůstku rašeliny vyjadřuje v řádu 20–60 cm za tisíc let. Rašeliniště byly v rámci zemí a vědeckých disciplín různě definovány, ale přijalo se kritérium obsahu minimálně 30 cm vrstvy rašeliny. Pro vytvoření evropské mapy výskytu rašelinišť (Obrázek 3) bylo nutné sjednotit názvosloví rašelinových půd. Rašelina je zařazena do systémů klasifikace půd pod názvy jako rašelinové a organické půdy, bažiny a močály. Nejčastěji se na mezinárodní úrovni používá název histosol. Histosolová půda se skládá z částečně rozložených zbytků rostlin s nebo bez přimíchaného písku, bahna nebo jílu a musí být nasycena vodou po dobu nejméně jednoho měsíce v roce [10].

Obrázek 3 zobrazuje relativní pokrytí (%) rašelinovou půdou pro země v Evropské unii. Téměř jedna třetina z celkového množství rašelinových půd se nachází ve Finsku a více než čtvrtina ve Švédsku. Zbytek se nachází v Estonsku, Irsku, Nizozemí, Norsku, ve Velké Británii,

**POKRYTÍ  
RAŠELINOU (%)**

Color	Range (%)
White	0
Light Yellow	0 - 1.0
Yellow	1.0 - 2.5
Orange	2.5 - 5.0
Dark Orange	5.0 - 10.0
Brown	10.0 - 15.0
Dark Brown	15.0 - 20.0
Very Dark Brown	20.0 - 35.0
Black	>35.0

Map showing the percentage of forest cover (Pokrytí rašelinou) in Europe. The map includes a scale bar (0 to 2,000 km) and a north arrow.

Country	Percentage (%)
Iceland	0
Denmark	29.5
Sweden	15.6
Finland	21.7
Poland	11.7
Czech Republic	3.8
Slovakia	9.7
Hungary	3
Romania	0
Bulgaria	0.5
Greece	0.4
Turkey	0
Ukraine	0
Belarus	0
Latvia	15.6
Lithuania	2.6
Poland	2.6
Czech Republic	4.3
Slovakia	0.9
Hungary	0.1
Romania	0.1
Bulgaria	0.1
Greece	0.4
Turkey	0
Ukraine	0
Belarus	0
Latvia	0.8
Lithuania	0.1
Poland	0.6
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	0.3
Bulgaria	0.3
Greece	0.3
Turkey	0.3
Ukraine	0.3
Belarus	0.3
Latvia	0.3
Lithuania	0.3
Poland	0.3
Czech Republic	0.3
Slovakia	0.3
Hungary	0.3
Romania	

Je obecně známo, že úrodnost půdy je spojena s obsahem organické hmoty, což je indikováno barvou půdy. Půdní organická hmota je zásobárnou živin, tlumí změny v půdní reakci (pH) a je zdrojem energie pro půdní mikroorganismy. Také přispívá k provzdušňování půdy, čímž se snižuje zhutnění půdy, zlepšuje se infiltrační rychlost vody a zvyšuje se sorpční kapacita. Organická hmota je tedy důležitá pro strukturu půdy a její obsah v půdě je nezbytný pro udržitelné hospodaření s půdou. I přes tuto jasnou skutečnost došlo v průběhu 20. století z důvodu intenzifikace zemědělství ke snížení úrovně organického uhlíku v mnoha půdách. Také těžba a využívání rašeliny v minulém století vedlo k významnému poklesu rozsahu rašeliníšť a obsahu organické hmoty. Evropská strategie pro ochranu půdy uvádí, že snižování organické hmoty je jednou z nejzávažnějších hrozeb pro půdu. Pokud mají být zachovány přínosy organické hmoty pro půdu, produkci plodin a přežití ekosystému, tak je nutné přijmout opatření pro ochranu půd [10].

### 2.1.2 Rozdělení rašelinišť

Existuje mnoho různých systémů, podle kterých dochází ke klasifikaci rašelinišť. Základní v současnosti uznávané rozdělení je na ombrogenní a geogenní rašeliniště, které odpovídají českým ekvivalentům vrchoviště a slatiniště nebo anglickým ekvivalentům „bogs“ a „fens“.

Další možností klasifikace je ekologické rozdělení rašelinišť na základě jejich trofické úrovně (nasycenost nutrienty), kyselosti (hodnota pH) a charakteristického rostlinného druhu.

Na základě silného vztahu mezi vodou, vegetací a rašelinou lze pomocí těchto obecných rozdělení zařadit rašeliniště do konkrétních typů. Ty jsou definovány úlohou vody při tvorbě rašeliny a rolí rašeliniště v hydrologii okolní krajiny.

#### 2.1.2.1 Ombrogenní rašeliniště

Tento typ je zásobován vodou pocházející z atmosférických srážek. Ombrogenní rašeliniště vznikají nad okolní krajinou a jsou charakteristické zanedbatelných přítokem a odtokem podzemní nebo povrchové vody. Srážková voda je chudá na nutrienty a poněkud kyselejší. Po vytěžení rašeliny, která probíhá po odvodnění rašeliniště, vzniká půda vhodná pro využití v zemědělství.

#### 2.1.2.2 Geogenní rašeliniště

Geogenní rašeliniště jsou plněny vodou, která již byla v kontaktu s minerálním podložím nebo podkladem. Srážková voda mění své vlastnosti až po kontaktu s podložím v závislosti na charakteru dané geosféry (klima, matečná hornina, půda, vegetace a využití krajiny). Mění se její pH, teplota, koncentrace kyslíku, prvků a sloučenin. Tento typ rašeliniště vzniká proto v eutrofním prostředí s neutrálním pH a vyšším obsahem nutrientů. Geogenní rašeliniště jsou situována v krajinné prohlubni. Po vytěžení rašeliny bagrováním zůstane otevřené jezero [5].

### 2.1.3 pH rašelinišť

Obecně pH rašelinišť klesá s růstem obsahu organických látek. K aciditě rašelinišť přispívá několik faktorů. Jedná se o výměnu kationtů druhem rašeliníku *Sphagnum*, který okyseluje prostředí v důsledku produkce organických kyselin, dále o kyselou atmosférickou depozici a hlavně o tvorbu organických kyselin při dekompozici. Na základě pH vody se rozlišují 3 druhy rašelinišť. Ombrotrofní typ, který má vlastnosti podobné ombrogenním rašeliništím, má pH okolo 3,5; přechodové rašeliniště mají pH mezi 4,1–4,8 a mineotrofní rašeliniště mají pH vyšší než 5,5 s vlastnostmi podobnými geogenním rašeliništím [12].

### 2.1.4 Role rašelinišť při klimatických změnách

Jak už bylo zmíněno rašeliniště představují globálně významné zásobárny půdního uhlíku, které se akumulovaly po tisíciletích. Jsou zdroji oxidu uhličitého, atmosférického methanu a u rašelinišť, které se využívají pro zemědělství se může uvolňovat i oxid dusný ( $\text{N}_2\text{O}$ ) představující silný skleníkový plyn. Ztráta těchto zásobáren by měla za následek změny v rovnováze mezi výměnou  $\text{CO}_2$ , emisemi  $\text{CH}_4$  a jednotlivými formami uhlíku v hydrologickém cyklu. Současné studie ukazují, že rašeliniště mohou snižovat nebo zvyšovat koncentraci  $\text{CO}_2$  v závislosti na regionálních a místních ekologických, hydrologických či

klimatických změnách. Emise  $\text{CH}_4$  a  $\text{N}_2\text{O}$  jsou podobně variabilní v prostoru a čase. Dá se proto očekávat, že vliv klimatických změn na rovnováhu v rašeliništích bude velký [13].

Změna klimatu může ohrozit zásobárny uhlíku v rašeliništích z důvodu sucha vedoucího k oxidaci rašeliny, tání a degradaci permafrostů a požárům rašelinišť. Vzhledem k variabilitě podmínek prostředí a výměně skleníkových plynů v rašeliništích je těžké předpovědět celkovou reakci. Je třeba se zaměřit na zkoumání vazeb mezi klimatem, hydrologií, ekologií a chemií k pochopení stavu současných zdrojů rašeliny a předpovědět osud tohoto důležitého úložiště uhlíku [14].

#### **2.1.4.1 Uvolnění metanu z permafrostu**

Permafrost je trvale nebo dlouhodobě zmrzlá půda polárních a subpolárních oblastí. Půdy permafrostu obsahují velké množství organického uhlíku. Probíhající teplotní a srážkové změny mají vliv na změny v uhlíkovém cyklu v těchto ekosystémech. Při teplotní degradaci permafrostů se přilehlé půdy nasýtí vodou a z důvodu omezení difuze kyslíku pod zemí, dochází i k omezení rozkladných procesů. Anaerobní podmínky potom přispívají k produkci  $\text{CH}_4$ . V těchto „permafrostových rybnících“ může mikrobiální aktivita ve vodě i v půdě pod vodou podporovat emise jak  $\text{CO}_2$ , tak i  $\text{CH}_4$ , a to prostřednictvím difuze nebo vytěšňováním na povrch. Zvýšení teploty, vlhkosti a dostupnost substrátu podporují anaerobní produkci  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  [15]. Tání permafrostu a související potenciál emisí metanu do ovzduší představují hlavní obavy v souvislosti s globálním oteplováním.

#### **2.1.4.2 Požáry rašelinišť**

Tropická rašeliniště jsou ekosystémem, který uchovává velké množství terestriálního uhlíku. Od 70. let minulého století docházelo k narušení stability těchto rašelinišť vlivem antropogenních změn ve využívání půdy, včetně odlesňování (těžba dřeva, zemědělství) a odvodňování. Tropická rašeliniště v Indonésii byla narušena a stávají se tak zdrojem  $\text{CO}_2$  až už přímým uvolněním z rašelinišť nebo z důvodu požárů na rašeliništích. Lesní požáry mají tendenci se v těchto oblastech vyskytovat každoročně v období sucha. Nebezpečí těchto požárů představuje nízká intenzita hoření pomalu se rozšiřující do rašelinových ložisek pod povrchem [16].

### **2.2 Charakteristika rašeliny**

Rašelina je sedimentací nahromaděný materiál skládající se nejméně z 30 % (suché hmotnosti) odumřelého organického materiálu. Rašelina vzniká na geologickém podloží, které je kyselé (minerálně chudé) a nepropustné pro vodu. Právě voda vytváří anaerobní podmínky vhodné pro vznik rašeliny. Vlastnosti vody, které jsou určeny přítomností živin, rozpuštěných a nerozpuštěných látek, klima a rostlinné druhy ovlivňují průběh vzniku a vlastnosti rašeliny. Rašelina má skvělé fyzikálně-chemické vlastnosti a vyznačuje se vysokou schopností zadržovat vodu.

#### **2.2.1 Proces vzniku rašeliny**

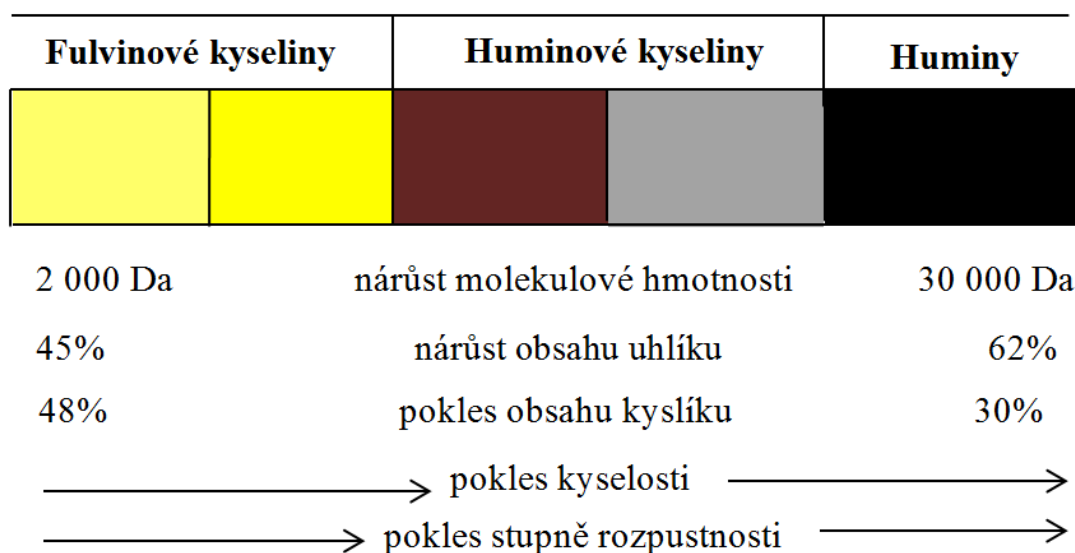
Ke vzniku rašeliny dochází důsledkem omezeného rozkladu rostlinného materiálu. Proces probíhá za omezeného přístupu kyslíku a je závislý na výšce podzemní vody. Důležitý faktor

pro akumulaci rašeliny je chemické a strukturní složení organického materiálu, které určují tzv. schopnost se rozpadat. K tvorbě rašeliny přispívá velké množství rostlinných druhů vyskytujících se v mokřadech jako jsou různé trávy, mechy, rašeliník *Sphagnum* a dřeviny. Tudiž existuje široká různorodost botanických typů rašeliny.

Voda je kvůli své vysoké tepelné kapacitě nejdůležitější vnější faktor ovlivňující rozkladné procesy. Navíc omezená rychlost difúze plynů ve vodě vede k nízké dostupnosti kyslíku. Oba tyto faktory inhibují činnost rozkladných organismů, což vede ke snížení rychlosti rozkladu odumřelého organického materiálu a následně ke snížení akumulace rašeliny [5].

### 2.2.2 Chemické složení rašeliny

Rašelina je organická hydrofilní koloidní substance tvořena procesem rašelinění, obsahující kolísavý podíl těl organismů a částí vyšších rostlin v různém stupni rozložení, dále obsahuje minerální příměsi a více než 75 % vody. Prvkové složení rašeliny kolísá: C 50–60 %, O 33–40 %, H 4,5–6 %, N 0,9–3,5 %, S 0,1–2 %. Obsah uhlíku v rašelině se zvyšuje úměrně stupni rozložení rašeliny na úkor obsahu kyslíku. Rašelina může ve větším či menším množství obsahovat různé minerální látky, celulózu, hemicelulózu, pektin, lignin, sacharidy, bílkoviny a bitumen [17]. Podstatná část rašeliny je tvořena huminovými látkami, které se na základě rozpustnosti ve vodě dělí na huminy, huminové a fulvinové kyseliny (viz Obrázek 4). Rozdělení na obrázku 4 představuje starší pohled na huminové látky, má své limity, ale stále má určitý přínos. Piccolo přinesl nový pohled na huminové látky, kdy ve svém článku publikoval, že hlavním aspektem huminové supramolekulární struktury je stabilizace převážně slabými disperzními silami místo kovalentních vazeb. Hydrofobní (van der Waalsovy,  $\pi$ – $\pi$ , CH–) a vodíkové vazby jsou zodpovědné za zdánlivě velkou molekulovou velikost huminových látek [18]. Huminové látky jsou tvořeny funkčními skupinami obsahujícími kyslík, jako jsou karboxylové, fenolové, hydroxylové, enolové a karbonylové struktury.



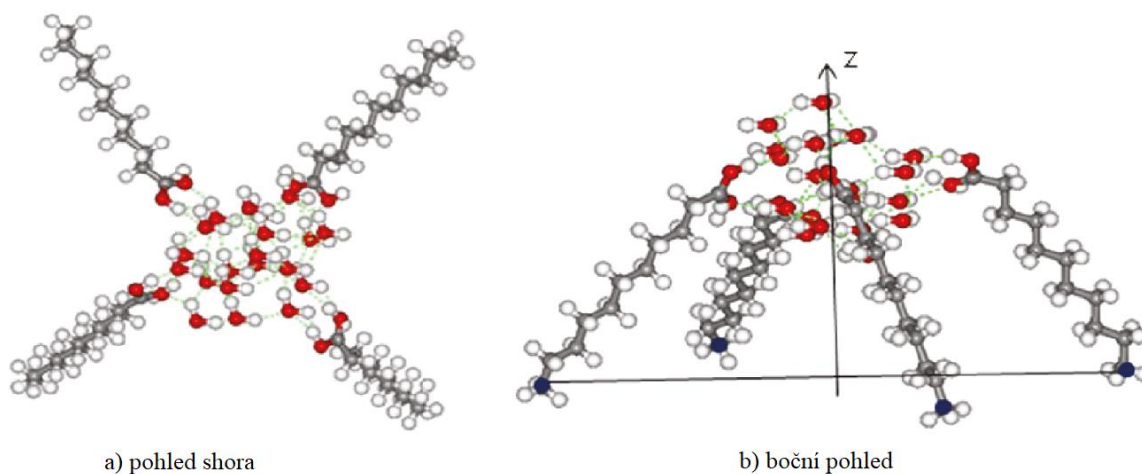
Obrázek 4: Rozdělení a vlastnosti huminových látek [19].



### 2.2.2.1 Vodní molekulové můstky

Voda často slouží jako hnací síla při formování a udržování strukturálních a funkčních vlastností hmoty. Schéma vodíkových vazeb a hydrofobní interakce mezi vodou a jejími základními prvky určuje mechanickou a fyzikálně-chemickou aktivitu vysoce heterogenní a polydisperzní organické hmoty v půdě. Vodíkové vazby poskytují spojení mezi různými částmi hmoty a udržují jejich pospolitost.

Vodní molekulové můstky (WaMB) představují vazby mezi funkčními hydrofilními skupinami v organické hmotě (Obrázek 5). Na obrázku 5 je znázorněna struktura čtyř středně dlouhých řetězců mastných kyselin, které slouží jako modely pro prostorově fixované alifatické řetězce v huminových látkách ukončené polární (karboxylovou) skupinou. Oblast polárního centra interaguje s klastrem vody za vzniku WaMB. Předpokládá se, že WaMB stabilizují supramolekulární strukturu půdní organické hmoty, mohou navodit efekt zesílení v matici. WaMB hrají důležitou roli nejen ve formování struktury stabilizující organickou hmotu, ale jsou důležité i z hlediska fyzikálního zachycení organických chemikálií v půdách, pro stabilizaci organo-minerálních vazeb i pro tvorbu kationových můstků. Vzhledem k tomu, že organická část půdy je velmi heterogenní, složitá a amorfní, může k pochopení některých mechanismů pomoci právě zkoumání chování vodních molekulových můstků, jejich vzniku a přerušení. Hlubší porozumění významu WaMB je důležité pro pochopení ekologické funkce půdní organické hmoty, ale vyžaduje to důkladné prostudování procesů probíhajících na molekulární a supramolekulární úrovni v organické hmotě [20].



Obrázek 5: Příklad vodního molekulového můstku v tetrametrickém vodním klastru [21].

## 2.3 Typologie rašelin

### 2.3.1 Von Postova klasifikace rašelin

Tuto klasifikaci humifikace definoval Lennhart von Post během své práce v roce 1926, kdy zkoumal stupně rozkladu odumřelého rostlinného materiálu rašeliníku (*Sphagnum*). Třídy rozdělení korespondují s procentuálním vyjádřením rozloženého materiálu. Nerozložená světlá rašelina je charakteristická pro třídu H1 (1 znamená 10 % rozloženého materiálu), postupně dochází k tmavnutí barvy k světle až tmavě hnědému odstínu a většímu podílu rozložené složky (třída H2–H4). Po třídě H5, která obsahuje 50 % rozložené rašeliny, následují třídy H6–H9,

přecházející od tmavě hnědé až po černou barvu, kde se již nachází rozložená rašelina. Třída H10 představuje černý kompletně amorfni materiál rozložené rašeliny [22]. Látky odolávající rozkladu a přeměně (dřevní hmota) se hromadí mezi rašelinou.



Obrázek 6: Von Postova klasifikace rašeliny do tříd podle barev a stupně rozložení [23].

## 2.4 Využití rašeliny

Rašelina je díky svým vlastnostem široce využitelný materiál. Je to energeticky velmi bohatá surovina, a proto nachází velké využití v energetice jako fosilní palivo pro vytápění domácností nebo spalování v tepelných elektrárnách, za vzniku tepla a elektrické energie. V rámci Evropy je rašelina důležitý lokální energetický zdroj ve Finsku, Irsku a Švédsku.

Velká část rašeliny se spotřebuje pro zahradnické použití, které zahrnuje obecnou úpravu půdy, výstavbu golfových hřišť, při zakládání lesních školek a pro zlepšení vlastností půdy při zalévání. Další aplikace rašeliny zahrnují kultivační médium pro žížaly, směsná hnojiva a výživný substrát pro pěstování plodin. Rašelina je jedinečnou surovinou pro výrobu substrátů, jelikož má vysokou nasákavost vodou, strukturu s vysokou kapacitou vzduchu, nízké pH, homogenní vlastnosti a vysoký obsah organických a humusových látek. Dále se vyznačuje nepřítomností jedovatých prvků, zárodků patogenních organismů a plevelných zárodků. Všechny tyto vlastnosti zaručují rašelině velké využití v zemědělství [24].

V průmyslovém sektoru je rašelina využívána jako absorbent pro olejnaté látky, dále jako účinná filtrační matrice pro odstraňování kontaminantů z odpadních vod. Organická rašelinná hmota je cenná surovina pro chemické zpracování, které zahrnuje hydrolýzu, pyrolýzu, extrakci a chemickou modifikaci. Tyto procesy vedou k získání specifického typu organické sloučeniny a k produkci nových látek jako vedlejšího produktu. Aktivní uhlí z rašeliny může být využito pro dekontaminaci půdy a vody od organických kontaminantů, například pesticidů. U rašeliny byly také zjištěny vlastnosti inhibující korozi [5].



Historicky je rašelina využívána v oblasti lázeňství, kde se používá na rašelinové zábaly. Rašelina má využití také ve stavebnictví, kde se používá jako stavební a izolační materiál. Minoritní využití rašelina nachází při výrobě specifického druhu whisky s označením peated.

## 2.5 Metody pro analýzu rašelin

Rašelina je velmi heterogenní převážně organický materiál, jehož chemické a fyzikální vlastnosti se mohou značně lišit v rámci jednotlivých rašelinových lokalit. Charakteristika izolovaných vzorků rašeliny a jejich rozmanitých účinků je stále náročným úkolem v environmentální analytické chemii. Analýza vzorků vyžaduje kombinaci několika analytických metod. Pro základní charakteristiku je vhodná elementární prvková analýza a termické analytické metody. Dále je možné použít infračervenou spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR), nukleární magnetickou rezonanci (NMR) a metody elektronové mikroskopie [25].

## 2.6 Termická analýza

Termické metody analýzy jsou založeny na studiu změn ve vlastnostech vzorku během teplotně řízeného zahřívání nebo chlazení. Změny mohou být fyzikální podstaty, jako je tání, krystalický přechod, vypařování, sublimace a fázové přeměny, nebo mohou nastat chemické změny, které zahrnují reakce měnící chemickou strukturu materiálu (např. oxidace nebo rozklad látky). Při termické analýze se měří termodynamické vlastnosti jako je tepelná kapacita, entropie a entalpie. Tyto vlastnosti závisí na vazbě, molekulární struktuře a povaze studovaného materiálu [26]. Tabulka 1 shrnuje základní metody termické analýzy. Nejčastěji používanými metodami jsou termogravimetrická analýza, diferenční termická analýza a diferenční kompenzační kalorimetrie [27]. Termické metody analýzy jsou silným analytickým nástrojem při zkoumání termických vlastností půdní organické hmoty [28].

*Tabulka 1: Základní metody termické analýzy [26].*

Název metody	Zkratka	Měřená vlastnost
Termogravimetrická analýza	TGA (TG)	hmotnost
Diferenční termická analýza	DTA	rozdíl teplot
Diferenční kompenzační kalorimetrie	DSC	entalpie, tepelný tok
Termomechanická analýza	TMA	deformace
Termoelektrická analýza	TEA	elektrické vlastnosti
Termooptická analýza	TOA	optické vlastnosti

### 2.6.1 Vliv podmínek experimentu na měření

Před vlastní analýzou je třeba zvážit jakou metodou termické analýzy lze vzorek zkoumat, která bude nejvhodnější a jakými dalšími metodami lze požadované vlastnosti studovat. Je také vhodné se zamyslet, jaké děje mohou ve vzorku probíhat a jak by se mohly projevit na výsledném záznamu. Před spuštěním experimentu je nutné zvolit vhodné parametry, které

mohou měření ovlivnit. Správná volba parametrů má zásadní vliv na kvalitu požadovaných výsledků analýzy. Jedná se o:

- přípravu vzorku (navážka, velikost částic, homogenita, napěchování vzorku),
- tvar a velikost nosiče (kelímku, pánvičky),
- pecní atmosféra, pecní tlak a vlhkost,
- teplotní program (teplotní rozsah a rychlost nárůstu).

U všech metod termické analýzy je základním problémem korelace mezi naměřenými daty a teplotními ději, které probíhají ve zkoumaném vzorku [29].

### 2.6.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), nesprávně nazývaná jako diferenční skenovací kalorimetrie, je metoda měřící energetické změny, ke kterým dochází, když je vzorek vystaven zahřívání, chlazení nebo je udržován isotermicky. Měří se zároveň tepelný tok a teplota, při které probíhají tyto exotermické (uvolňování tepla) a endotermické reakce (spotřebovávání tepla). Takto lze najít a kvantitativně měřit přechody, ke kterým ve vzorku dochází, zaznamenávat závislost tepelného toku na teplotě, a tak charakterizovat materiál na základě procesu tání, skelného přechodu, krystalizace a řady dalších komplexních dějů [30].

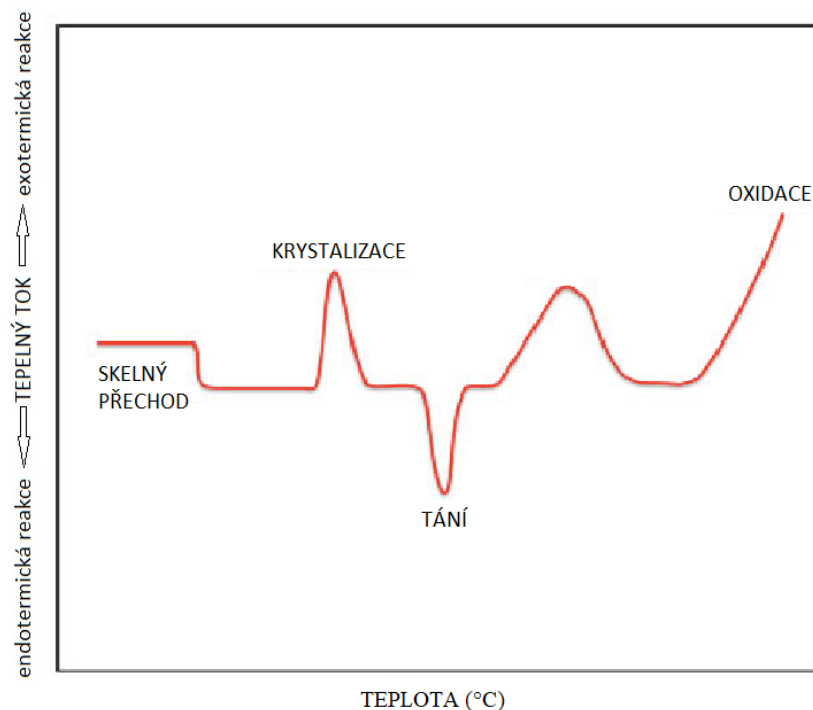
Při měření se zaznamenávají rozdíly mezi množstvím tepla dodaného vzorku a referenci během daného teplotního programu. Principem je udržení stejné teploty vzorku a referenčního materiálu, čehož lze dosáhnout buď dodáním energie do vzorku (při probíhajícím endotermním ději) nebo do referenčního materiálu (při probíhajícím exotermním ději ve vzorku). Jako příklad lze uvést endotermní proces tání, kdy je vyžadováno více tepla proudícího do vzorku než do reference. Naopak při exotermické reakci ve vzorku (např. krystalizace) je zapotřebí méně tepla pro zvýšení teploty vzorku. Jako reference se používá inertní materiál, ve kterém neprobíhají žádné změny [31].

Výsledkem měření je rozdíl v energii proudící do pece se vzorkem ve srovnání s inertní referencí. Tato závislost je vynesena jako funkce teploty nebo času, energie se měří v jednotkách mW nebo v J/s. Rovnice 1 je základní rovnicí měření DSC,

$$dH/dt = dH/dT \times dT/dt \quad (1)$$

kde H je entalpie (J), T je teplota (K) a t je čas (s). Výsledný signál tepelného toku lze vyjádřit jako tepelnou kapacitu při dané rychlosti skenování. Výše zmíněné platí jak pro systémy DSC s kompenzací výkonu, tak i pro DSC s tepelným tokem, protože moderní analyzátory jsou pečlivě kalibrovány tak, aby signál teploty u DSC s tepelným tokem byl převeden na ekvivalent tepelného toku a byl také zobrazen jako funkce teploty nebo času [30].

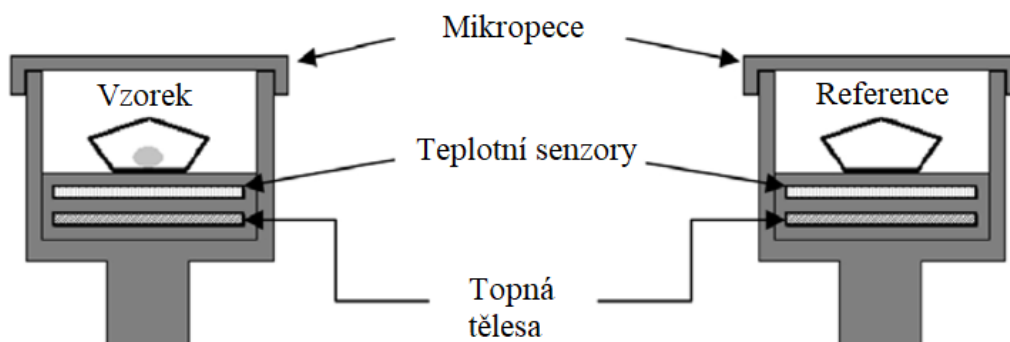
Jednou z velkých výhod DSC metody je snadné vzorkování s malou nebo žádnou úpravou vzorku, který lze ihned, snadno a rychle změřit. Další výhodou je, že k provedení analýzy je potřeba pouze několik mg materiálu. DSC metoda je převážně využívána pro kvantitativní analýzu. Výsledkem měření je DSC křivka (Obrázek 7).



Obrázek 7: Typická DSC křivka s jednotlivými ději [32].

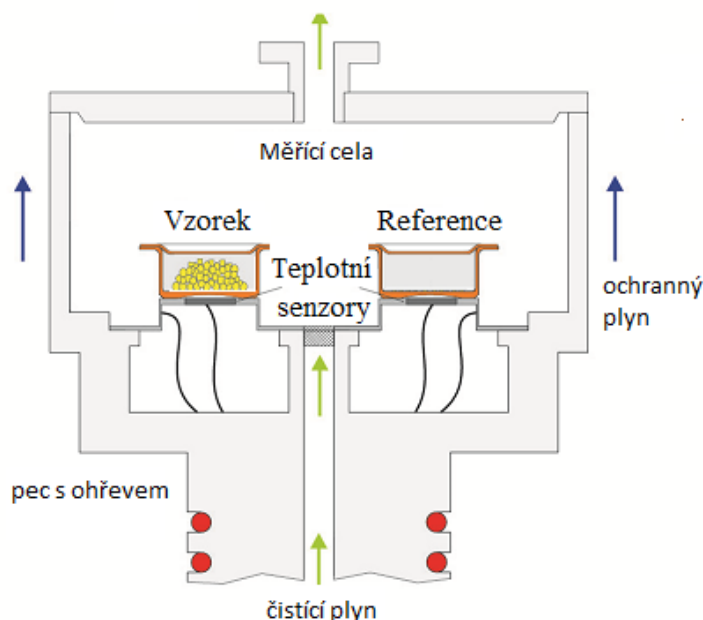
#### 2.6.2.1 Instrumentace pro DSC

Existují dva základní typy kalorimetrů, a to DSC s kompenzací výkonu a DSC s tepelným tokem. Základem přístroje u DCS s kompenzací výkonu jsou dvě malé samostatné identické pece, jedna pro vzorek a druhá pro referenci (většinou prázdná pánvička). Obě jsou zahřívány nebo chlazený dle předem nastaveného teplotního programu (samostatné senzory) a výkon je upravován tak, aby obě pece byly zahřívány (chlazený) podle potřeby pro udržení daného teplotního trendu. Pece v tomto systému mohou být zahřívány nebo chlazený jak velmi nízkou, tak i velmi vysokou rychlostí nebo je pec udržována v isotermickém teplotním programu. Teplotní rozsah se pohybuje od teploty tekutého dusíku ( $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) do přibližně  $730\text{ }^{\circ}\text{C}$  [30]. Obrázek 8 představuje schéma kalorimetru s kompenzací výkonu.



Obrázek 8: DSC s kompenzací výkonu [33].

Druhým typem kalorimetru je DSC s tepelným tokem (Obrázek 9). Součástí kalorimetru tohoto typu je jen jedna pec. Vzorek i reference jsou vystavovány stejnému dodanému tepelnému toku dle předem naprogramované rychlosti ohřevu (chlazení). Teplotní rozdíly v tomto systému vznikají v důsledku exotermických a endotermických reakcí ve vzorku, tyto rozdíly jsou měřeny teplotními čidly, která jsou samostatná pro vzorek a pro referenci [30].

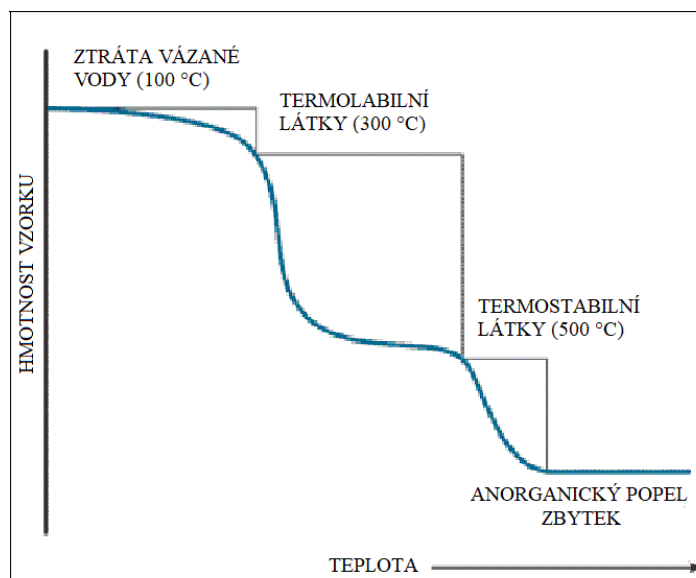


Obrázek 9: DSC s tepelným tokem [34].

### 2.6.3 Termogravimetrie

Dle ICTAC („International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry“) je termogravimetrická analýza (TGA) neboli termogravimetrie (TG) technikou, ve které se měří hmotnost a změny hmotnosti zkoumané látky jako funkce teploty nebo času, zatímco je vzorek zkoumané látky vystaven kontrolovanému teplotnímu programu. Vzorek je typicky zahříván konstantní rychlostí ohřevu (tzv. dynamické měření) nebo je udržován při konstantní teplotě (izotermické měření), méně častější jsou nelineární teplotní programy. Volba teplotního programu závisí na typu požadovaných výsledků [30].

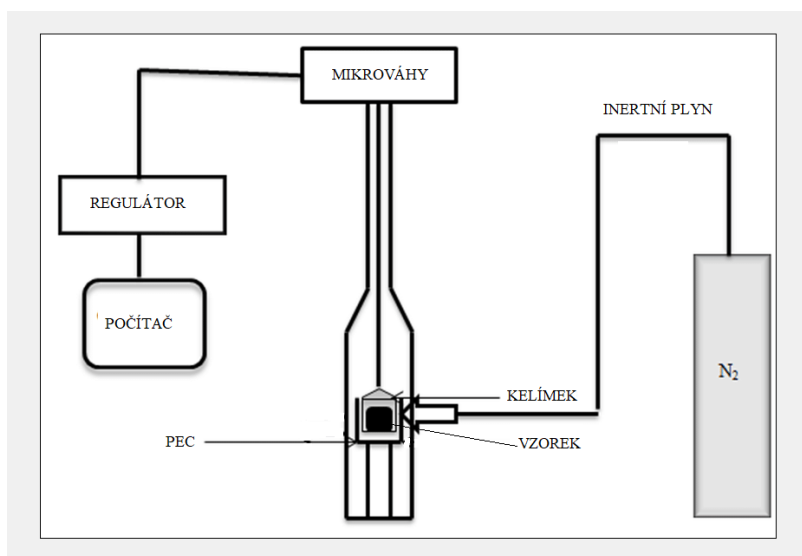
Touto metodou jsou zkoumány chemické nebo fyzikální děje, které jsou spojené se změnami hmotnosti studovaného vzorku a ty se projeví jako jednotlivé kroky na TGA křivce. Lze získat informace o čistotě, chemickém složení, termické stabilitě, o termickém rozkladu látky a jejích produktech, které při chemickém rozkladu vznikají. Výsledkem měření je TGA křivka (Obrázek 10), ve které je hmotnost (nebo procentuální hmotnost) vynesena v závislosti na teplotě nebo času.



Obrázek 10: TGA křivka s jednotlivými procesy.

### 2.6.3.1 Instrumentace pro TGA

Základem termogravimetru (Obrázek 11) jsou velmi přesné mikrováhy, které zaznamenávají malé změny hmotnosti ve vzorku umístěném v malém inertním kelímku. V dnešní době se používají hlavně kompenzační váhy, kdy poloha vzorku v peci zůstává stejná i při změně hmotnosti. Kelímky jsou vyráběny z různých materiálů, kdy se za nejlepší považuje platina. Další možností jsou kelímky z hliníku, křemíku nebo keramiky. V dřívějších aparaturách se měřilo množství vzorku okolo 1 g, nyní je tendence navažovat 1-100 mg vzorku, v závislosti na typu přístroje a měření, tak aby teplota vzorku byla na všech místech stejná. Zahřívání vzorku dle zvoleného teplotního programu zajišťuje elektrická pec. Běžně dostupné systémy jsou schopné chladit na  $-160\text{ °C}$  za použití kapalného dusíku a zahřívát až na teplotu  $1600\text{ °C}$ . Teplotní programy jsou většinou lineární s minimální rychlostí nárustu teploty až po rychlost  $100\text{ °C/min}$  [26].



Obrázek 11: Obecné schéma termogravimetru převzato z [35] a upraveno.

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Laboratorní vybavení

##### 3.1.1 Použité chemikálie

Hydroxid sodný p.a. (PENTA s.r.o., Chrudim)

Uhličitan draselný p.a. (Lachema a.s., Brno)

Destilovaná voda

##### 3.1.2 Použité přístroje

Analytické váhy (Radwag, Šumperk)

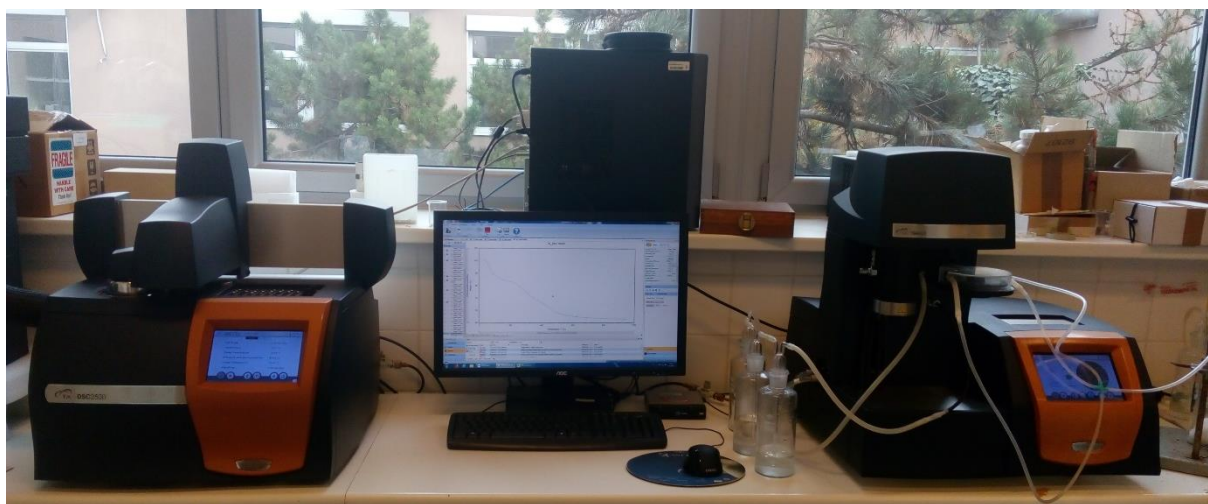
Analytické váhy (Denver Instrument, USA)

Tzero hliníkové pánvičky a víčka (TA Instruments, USA)

Tzero DSC lis pro hermetické uzavření Tzero pánviček s víčkem (TA Instruments, USA)

Diferenční kompenzační kalorimetr s automatickým dávkovačem a chladicím systémem (RSC90), Discovery DSC 2500 (TA Instruments, USA)

Termogravimetr s automatickým dávkovačem, Discovery TGA 550 (TA Instruments, USA)



*Obrázek 12: Přístroje pro termickou analýzu, vlevo Diferenční kompenzační kalorimetr (DSC), vpravo Termogravimetr (TG).*

Magnetická míchačka (Heidolph Instruments, Německo)

Automatický titrátor Schott, TitroLine *alpha plus* (SI Analytics, Německo)

Běžné laboratorní sklo a vybavení

Software pro zpracování výsledků: TA Instruments Trios

TA Universal Analysis 2000

### 3.2 Charakteristika odběru vzorku

Rašelina pochází z okolí přístavního města Stornoway (GPS souřadnice 58°11'03.3"N 6°15'09.0"W) (Obrázek 13), které je správním centrem severní části ostrovu Lewis nacházející se v souostroví Hebridy u západního pobřeží Skotska. Rašeliniště ve Skotsku jsou velmi rozsáhlé a nacházejí se téměř na čtvrtině plochy území [36]. Vzorky rašeliny byly odebrány v březnu 2017 na začátku vegetačního období Ing. Františkem Mikšíkem, Ph.D. a následně byly převezeny na fakultu chemickou, kde byly uloženy v lednici pro následnou analýzu.



Obrázek 13: Mapa Spojeného království s označením místa odběru vzorků [37].

Zkoumaný vzorek pochází z rašeliniště viz Obrázek 14, na kterém je vidět způsob těžby a shromažďování rašeliny na sušení. Před vlastní těžbou je odstraněna vrchní vrstva s živými rostlinami a kořeny, poté je vytěžena hlavní část rašeliny a následně je „živá“ vrstva vrácena zpět. Obrázek 14 také ukazuje jasně patrnou strukturu jednotlivých vrstev rašeliny.

Před samotným odběrem bylo provedeno odkrytí odběrového místa, bylo vyhloubeno zakrojení do profilu a následně byl odebrán profilový vzorek z masivu rašeliny. Byla odebrána kompletní sada vzorků vertikálním řezem od povrchu po podloží, pod kterým se nacházela už jen pevná skála, v celkové hloubce 120 cm. Následně byl hlavní asi 3 cm široký vzorek rozdělen na menší obdélníky s rozměrem přibližně 5x5 cm. Vzorky jsou jasně rozlišitelné



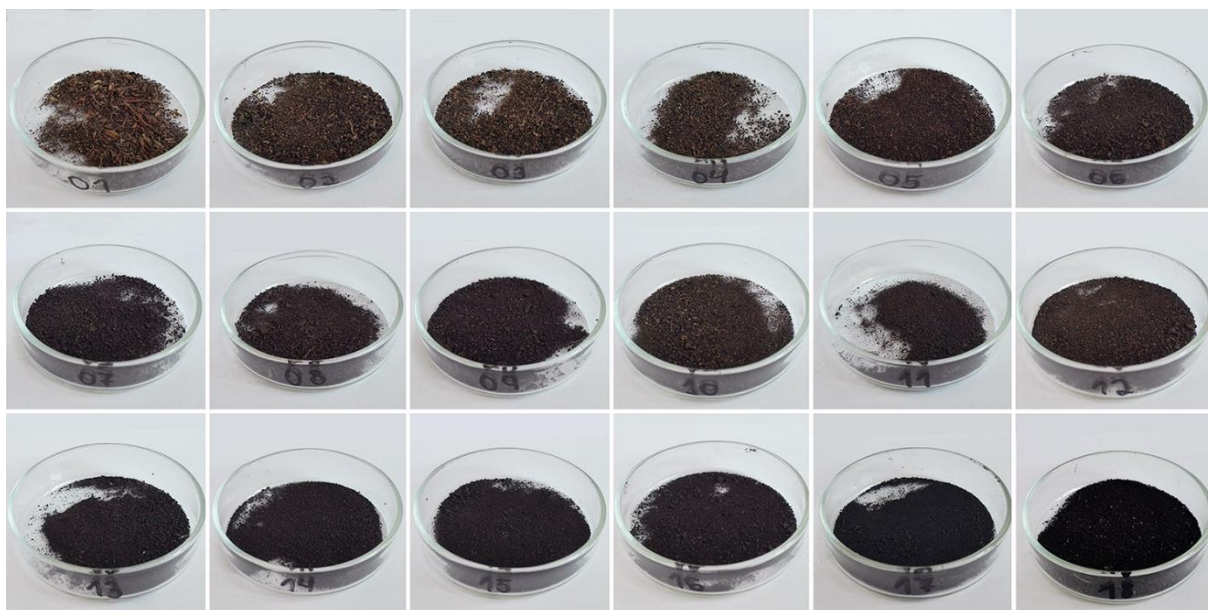
od prvního vzorku z povrchu, který obsahoval zbytky kořenů, po poslední (osmnáctý) vzorek, kterým byl černý homogenní materiál opravdové rašeliny.



*Obrázek 14: Místo odběru (Ing. F. Mikšík, Ph.D.).*

### 3.3 Příprava vzorků

Malé množství z každého vzorku rašeliny bylo standardizováno v exikátoru za konstantních laboratorních podmínek (20 °C, 43% vlhkost). Standardizované vzorky byly rozemlety v třecí achátové misce s tloučkem a následně na nich byly provedeny jednotlivé analýzy. Po celou dobu zkoumání byly vzorky uchovávány v exikátoru při stabilních podmínkách.



*Obrázek 15: Soubor osmnácti standardizovaných vzorků připravených na analýzu.*



### 3.4 Analýza pomocí DSC

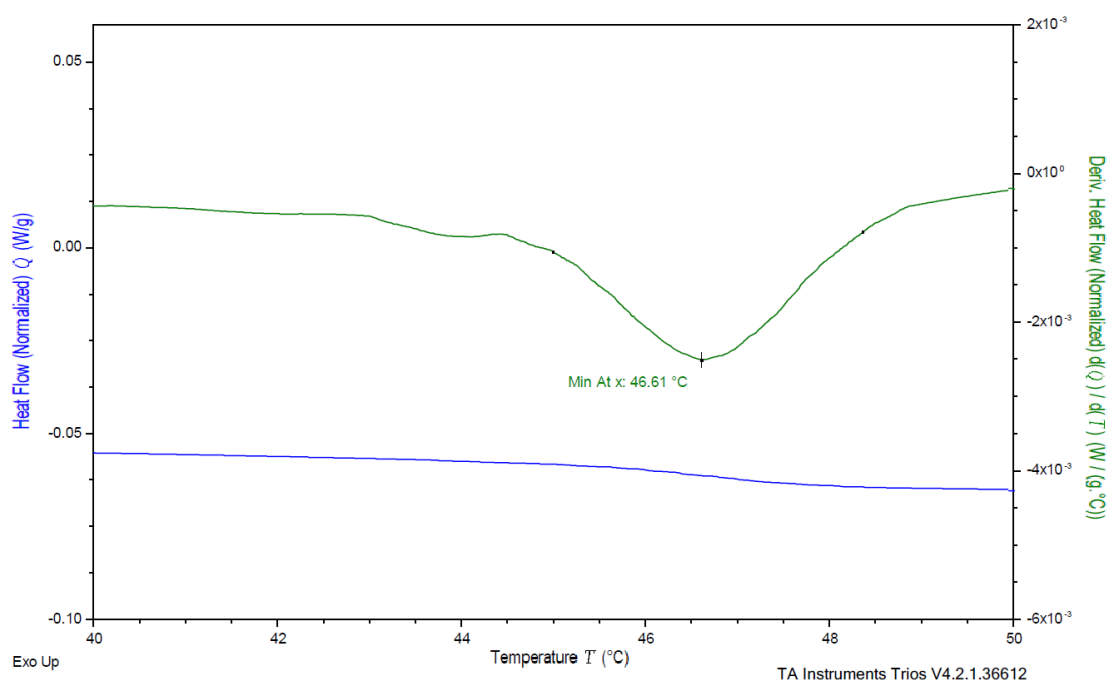
Pro tuto analýzu bylo naváženo 2-8 mg standardizovaného vzorku rašeliny do hliníkové pánvičky, která byla hermeticky uzavřena. Analýza na mokřých původních vzorcích rašeliny byla provedena zahraniční studentkou, ale z důvodu nereprodukovatelnosti se tyto data nedala použít. Při analýzách byla jako reference použita prázdná uzavřená hliníková pánvička. Jako čistící plyn byl použit dusík s nastaveným průtokem 50 ml/min. Analýza pro měření stability WaMB byla provedena dvakrát na všech vzorcích a analýza měření množství vody ve vzorku byla kvůli přesnosti provedena třikrát na každém vzorku.

#### 3.4.1 Stabilita vodních molekulových můstků

Jak je uvedeno v kapitole 2.2.2.1 vodní molekulové můstky pomáhají k vytvoření supramolekulární struktury v půdě, a tedy i v rašelině. Stabilita těchto můstků se měří pomocí metody DSC.

Teplotní program byl zahájen chlazením na  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , druhou částí bylo ohřívání až do  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  rychlostí  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Celý cyklus byl jednou zopakován.

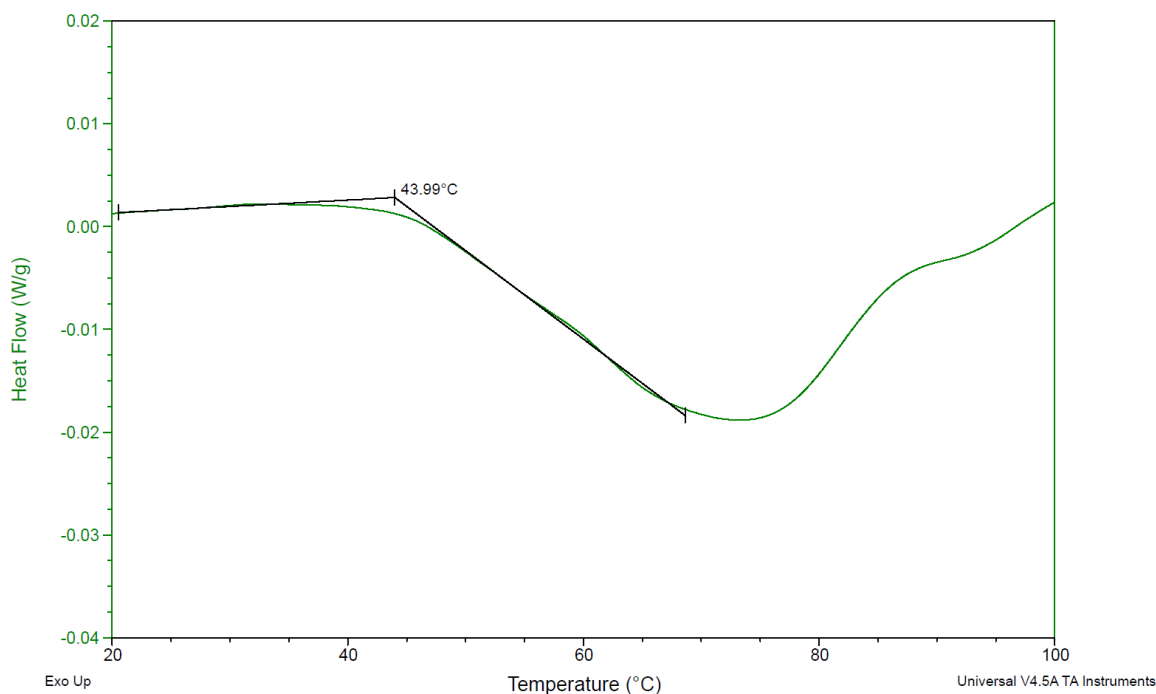
Proces přerušení WaMB je spojený se změnou tepelné kapacity, kdy při přerušení WaMB dojde k malé skokové změně. Pro nalezení této změny byla na získané křivce provedena derivace podle teploty, ta byla vyhlazena a na zobrazeném píku bylo následně nalezeno minimum ( $T^*$ ). Tento bod vyjadřoval střední teplotu, při které dochází k přerušení vodních molekulových můstků. Vyhodnocený záznam kalorimetrické křivky zobrazuje Obrázek 16.



Obrázek 16: Vyhodnocený záznam po měření stability WaMB na DSC (TA Instruments Trios).

Naměřená data byla analyzována i pomocí programu Univerzal Analysis, pro získání nejnižší teploty, při které začíná proces přerušení vodních molekulových můstků. Základní linka (baseline) z 1. analýzy byla odečtena od základní linky z 2. analýzy. Následně byla křivka

vyhlazena a analyzována pomocí funkce „onset point“, tímto byl nalezen počáteční bod přechodu ( $T_{min}$ ). Tento bod (vyjádřený jako teplota) znázorňoval počátek přerušení vodních molekulových můstků, těch nejslabších, nejvzdálenějších. Výsledný záznam kalorimetrické křivky znázorňuje Obrázek 17.

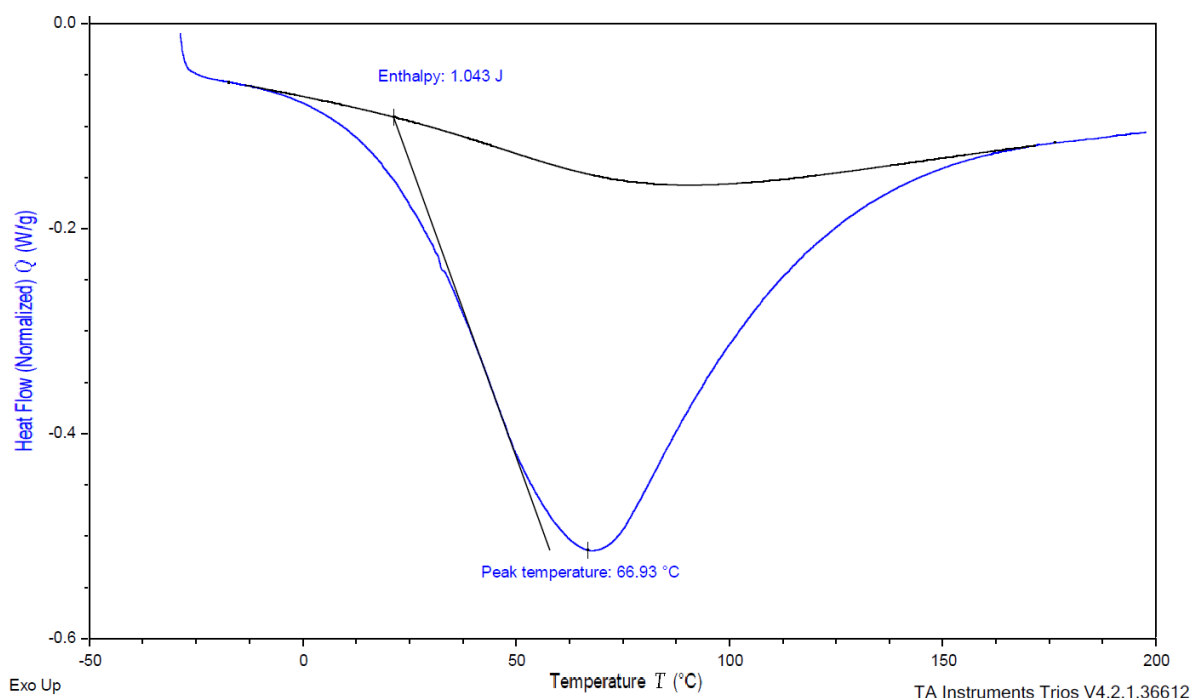


Obrázek 17: Vyhodnocený záznam po měření stability *WaMB* na DSC (Universal Analysis).

### 3.4.2 Množství vody ve vzorku

Měření bylo provedeno za účelem získání informace o pevnosti vazby vody v rašelině. Před samotným měřením byla pánvička se vzorkem přesně zvážena a víčko bylo na třech místech propíchnuto, aby bylo umožněno vypařování. Nejdříve bylo dosaženo rovnováhy na teplotu  $-30\text{ °C}$ , poté teplotní program pokračoval zahříváním do  $210\text{ °C}$  rychlostí  $7\text{ °C/min}$ . Po ukončení měření, když teplota pece dosáhla  $30\text{ °C}$  byla pánvička se vzorkem opět přesně zvážena. Rozdílem hmotností před a po měření bylo získáno množství odpařené vody.

Při této analýze byla získána hodnota normalizovaného tepelného toku ( $\text{W/g}$ ) při dané teplotě. Pozorovaný přechod byl vyhodnocen pomocí integrace píku viz Obrázek 18. Tento pík znázorňuje entalpii ( $\text{J}$ ) vypařování vody ze vzorku. Výsledná entalpie byla vydělena hmotností odpařené vody ze vzorku.

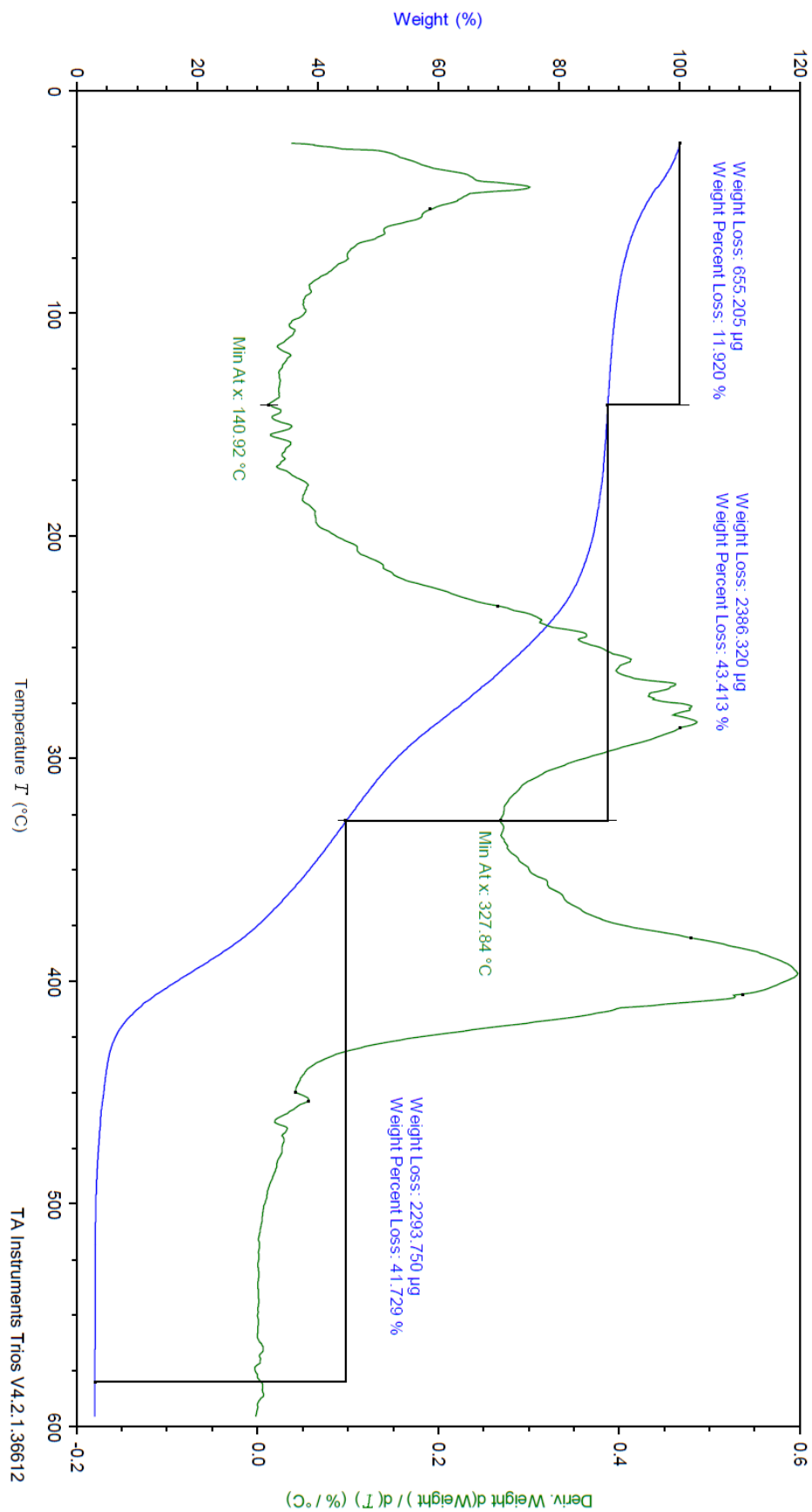


Obrázek 18: Vyhodnocený záznam po měření entalpie vypařování na DSC (TA Instruments Trios).

### 3.5 Analýza pomocí TGA

Pro zjištění přesné hmotnosti vzorku bylo důležité před každým měřením vytárovat prázdné pánvičky, následně bylo do platinových pánviček umístěno 5-15 mg standardizovaného vzorku rašeliny. Jako inertní plyn chránící váhy byl použit dusík s nastaveným průtokem 10 ml/min, do pícky byl veden rychlostí 100 ml/min. Experiment mohl být spuštěn až po stabilizaci váhy dané pánvičky se vzorkem v pícce. Teplotní program byl nastaven na dosažení teploty 600 °C rychlostí 5 °C/min. Analýza byla provedena dvakrát pro každý vzorek. Pro vyhodnocení byla provedena derivace naměřené křivky, tím byly zjištěny teplotní minima, které představují hranice jednotlivých procesů. Výpočet hmotnostního úbytku byl zjištěn pomocí funkce „weight change“. Vyhodnocený graf znázorňuje Obrázek 19.

Prvním důležitým procesem během termického rozkladu vzorku rašeliny je ztráta vody, který probíhá okolo 100 °C a je v naměřené křivce znázorněn na počátku malou ztrátou hmotnosti. Při narůstající teplotě (cca do 300 °C) podléhají degradaci termolabilní látky, což jsou obecně méně aromatické struktury, například polysacharidy. Zvyšující se teplota (cca do 500 °C) přispívá k rozkladu složitých aromatických struktur, například ligninu a huminových látek. Po třetím procesu, rozkladu aromatických látek, zbyde ve vzorku nespálitelný popel [38].



Obrázek 19: Vyhodnocený záznam po měření na TGA (TA Instruments Trios).

### 3.6 Měření pH

Měření pH probíhalo pomocí automatického titrátoru (Obrázek 20). Před měřením bylo nutné standardizovat titrační roztok hydroxidu sodného (NaOH) pomocí kyseliny šťavelové.



*Obrázek 20: Probíhající měření na automatickém titrátoru.*

#### 3.6.1 Na standardizovaném vzorku

Byla použita metoda 24hodinového měření pH pro standardizovaný vzorek rašeliny v exikátoru (20 °C, 43% vlhkost). Pro měření bylo odváženo 50 mg vzorku a doplněno 60 ml destilované vody. Před měřením byl nachystaný vzorek rašeliny nejméně 48 hodin hydratován. Byla použita metoda pH-stat nastavena na pH 7, tato hodnota pH byla vyhodnocena jako bod ekvivalence pro titraci karboxylových skupin. Bylo zkoumáno množství karboxylových skupin v rašelině, které je přímo úměrné spotřebě NaOH [39].

Metoda pH-stat umožňuje udržovat konstantní pH titrovaného roztoku automatizovaným přidáváním titračního média při zaznamenání změny pH v titrovaném roztoku. Tato metoda je používána pro studium komplexní síly různých organických složek půdy [40].

#### 3.6.2 Na mokrému vzorku

Bylo naváženo 130-200 mg čerstvé rašeliny ze vzorků uchovávaných v lednici. K naváženému množství bylo přidáno 60 ml destilované vody a po 15 minutách bylo změřeno pH roztoku. Toto měření bylo provedeno dvakrát.

### 3.7 Výpočet směrodatné odchylky

Výběrová směrodatná odchylka, která je zobrazena v grafech v následující kapitole 4 (výsledky a diskuze) je vypočítaná podle následující rovnice:

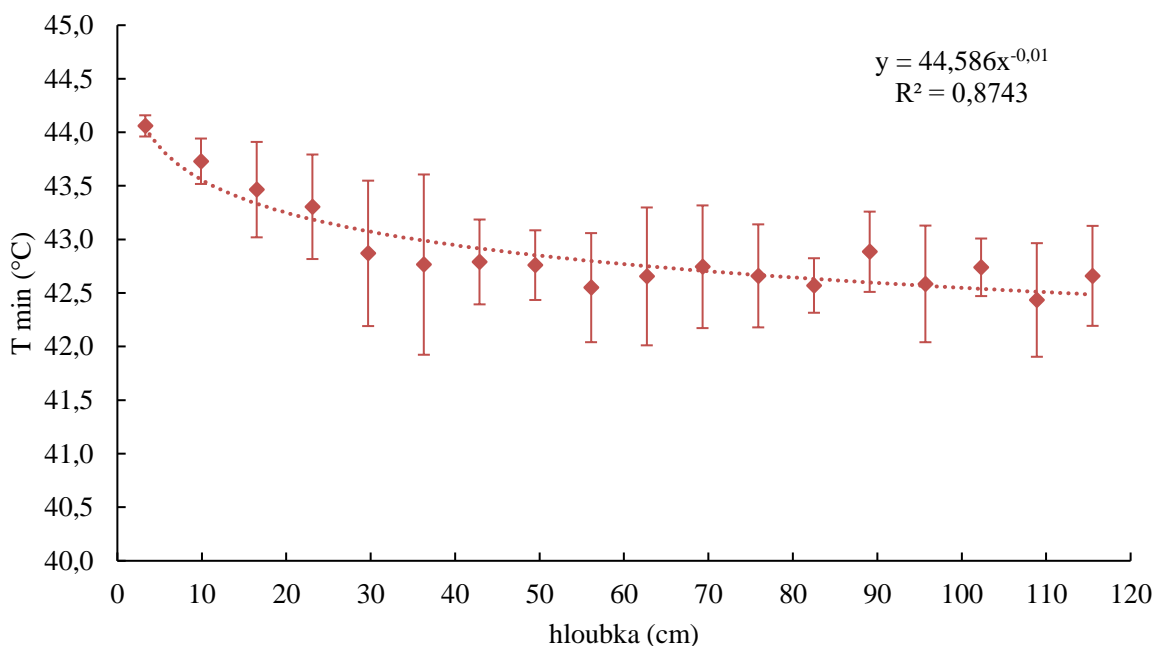
$$s = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2} \quad (2)$$

, kde  $s$  je výběrová směrodatná odchylka,  $N$  je počet měření,  $x_i$  je naměřená hodnota a  $\bar{x}$  je aritmetický průměr.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

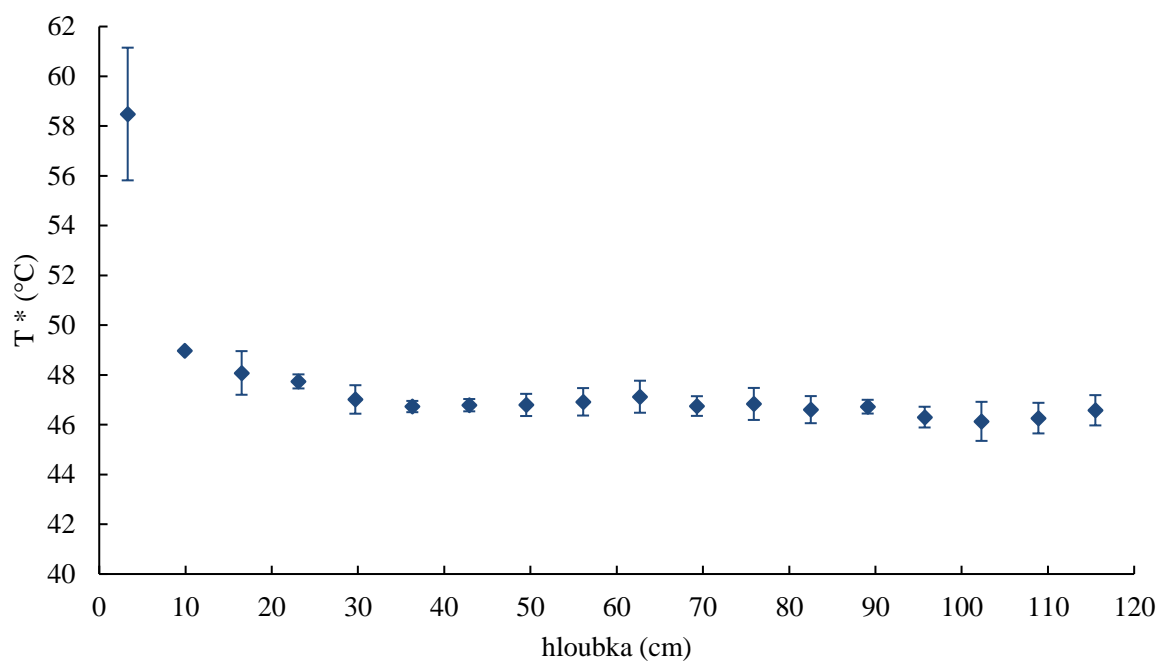
### 4.1 Vyhodnocení stability vodních molekulových můstků

Přítomnost vodních molekulových můstků v matrici je důležitá pro stabilizaci supramolekulární struktury materiálu. Změřením jejich stability můžeme posoudit sílu těchto vazeb a zjistit teplotu, při které dochází k porušení jak samotných vodních molekulových můstků, tak i k narušení soudržnosti struktury. Dle typu vyhodnocení naměřených dat lze posuzovat nejnížší teplotu, při které dochází k přerušení nejslabších, nejvzdálenějších můstků ( $T_{\min}$ ) nebo střední teplotu přerušení ( $T^*$ ). Na grafu znázorňujícím  $T_{\min}$  (Obrázek 21) je patrná mírná klesající závislost v rámci rašelinového profilu. Z grafu vyplývá, že spodní vrstvy rašeliny jsou citlivější a k přerušení WaMB v molekule dochází při nižší teplotě (asi o 2 °C) než v povrchové vrstvě. To podporuje synergický efekt při těžbě a vysychání rašelinišť, čím více bude docházet k těžbě (odstranění horní části rašeliny), tím více budou rašeliniště vysychat. Faktorů ovlivňujících vysychání rašelinišť je pochopitelně více, např. lokální podmínky, odvodnění, způsob hospodářství, typ rostlinného pokrytí apod.

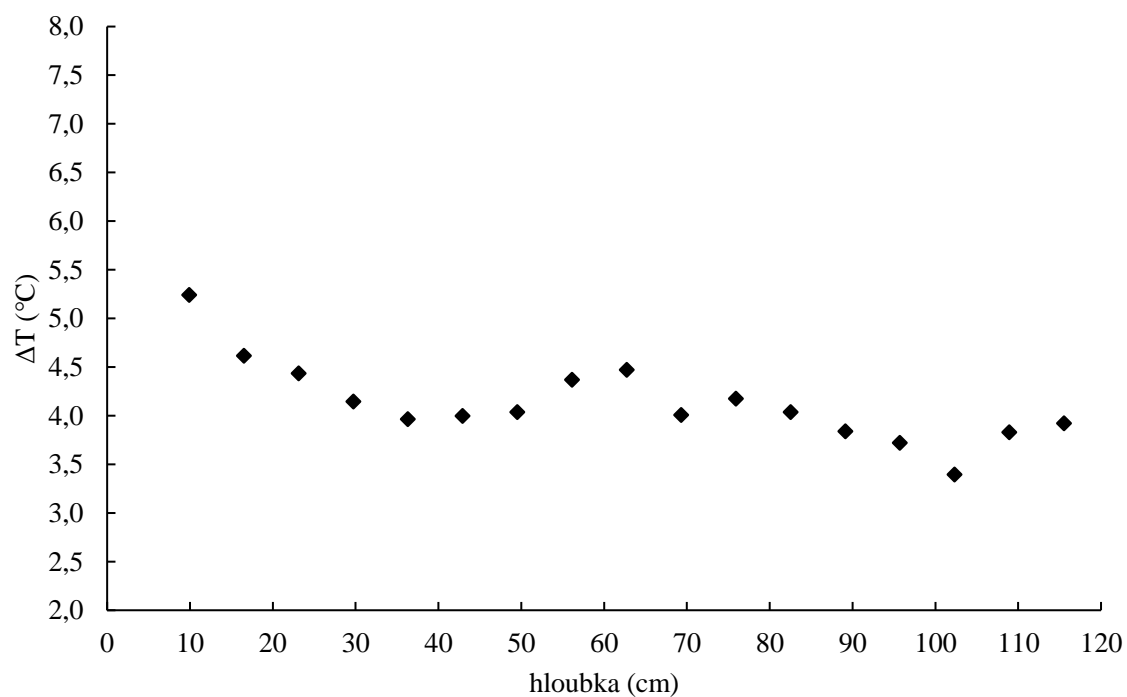


Obrázek 21: Graf závislosti nejnížší teploty ( $T_{\min}$ ) přerušení WaMB na hloubce.

Obrázek 22 znázorňuje závislost střední teploty přerušení WaMB na hloubce. Z grafu je patrná zcela odlišná hodnota prvního vzorku z povrchu, který se více podobal půdě a nevykazoval typické vlastnosti rašeliny. Při porovnání s literaturou dochází u půd k přerušení WaMB typicky mezi 50 a 70 °C při zahřívání 10 °C/min (podmínky stejné jako při měření rašeliny) [41]. V tomto rozmezí je i naměřená teplota (58,5 °C) prvního povrchového vzorku. Ostatní naměřené hodnoty jsou v intervalu od 45 do 50 °C. Obrázek 23 znázorňuje porovnání minimální a střední teploty přerušení WaMB (vyjádřené jako  $\Delta T$ ), přitom pro lepší názornost byla hodnota prvního povrchového vzorku vynechána. Hodnoty jsou vzájemně odlišné zhruba o 3,4–5,3 °C.



Obrázek 22: Graf závislosti střední teploty ( $T^*$ ) přerušení WaMB na hloubce.



Obrázek 23: Graf porovnání  $T^*$  a  $T_{min}$  (vyjádřené jako  $\Delta T$ ) v závislosti na hloubce.



## 4.2 Vyhodnocení entalpie vypařování

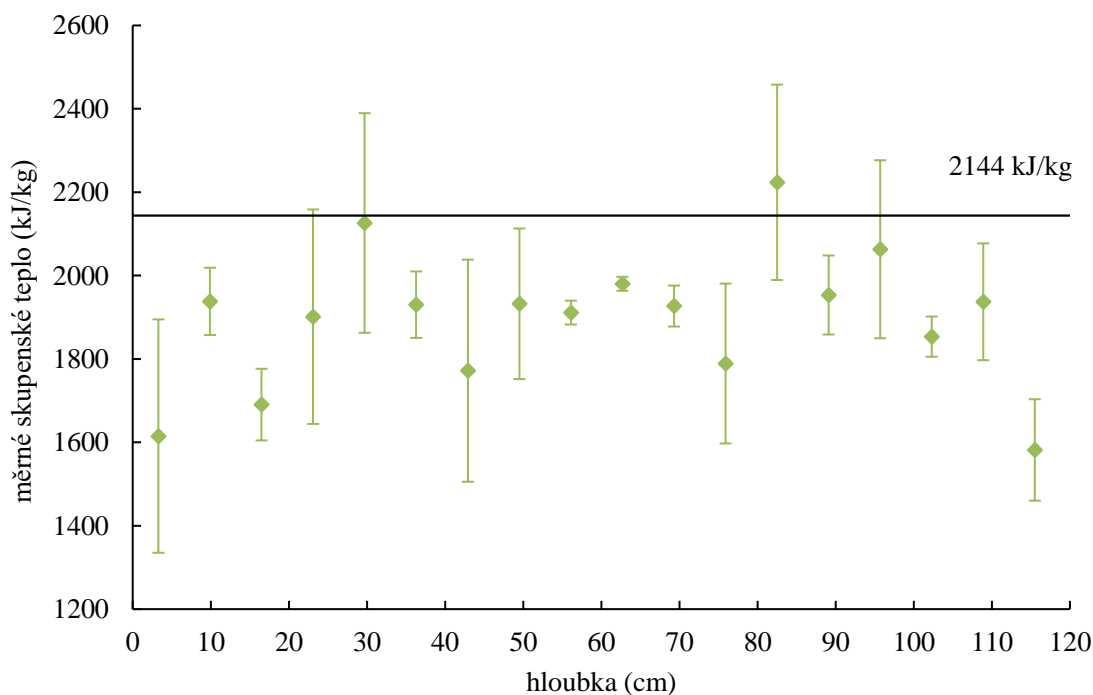
Při tomto typu měření (popsaném v kapitole 3.4.2) dochází k uvolnění veškeré vody nacházející se v různých formách:

- a) volná neboli fázová voda (při vyšší relativní vlhkosti)
- b) povrchová voda vázaná na částice hmoty
- c) vázaná voda [42].

Aby u látky docházelo k vypařování, je třeba jí dodat energii, která je nazývána jako výparná entalpie [43]. Měrné skupenské teplo je definované jako množství tepla (energie) potřebného pro přeměnu jednotkové hmotnosti kapaliny za její teploty varu na páru bez zvýšení teploty [44]. Vztah mezi naměřenou výparnou entalpií ( $Q$ ) a měrným skupenským teplem ( $H_v$ ) je následující:

$$H_v = \frac{Q}{m_{H_2O}} \quad (3)$$

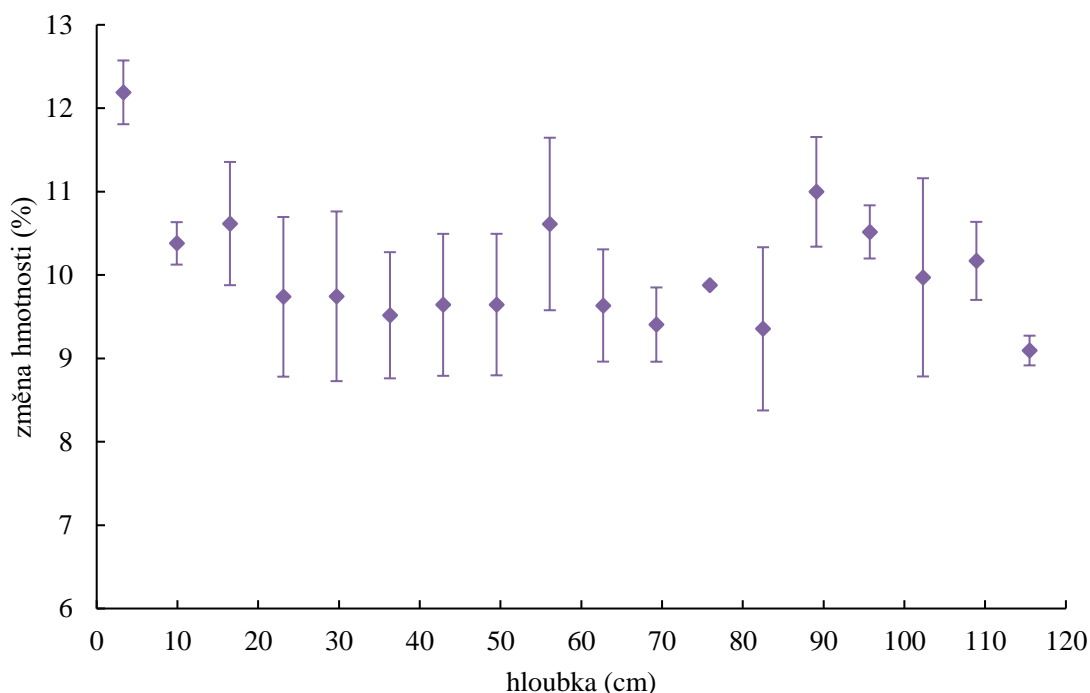
Tabulková hodnota měrného skupenského tepla vody je 2256 kJ/kg při atmosférickém tlaku a teplotě varu vody (100 °C) [45]. Experimentálně zjištěná hodnota měrného skupenského tepla vody na DSC naměřená za stejných podmínek jako ostatní vzorky má hodnotu 2144 kJ/kg. Měrné skupenské teplo vody ve vzorku se v rámci rašelinového profilu pohybuje v rozmezí 1600–2250 kJ/kg (viz Obrázek 24). Bylo zjištěno nižší měrné skupenské teplo vody pro většinu vzorků rašeliny, než byla experimentálně naměřená hodnota pro čistou vodu (2144 kJ/kg). To naznačuje, že interakce vody v rašelině není tak silná.



Obrázek 24: Graf závislosti měrného skupenského tepla vody v rašelině na hloubce.

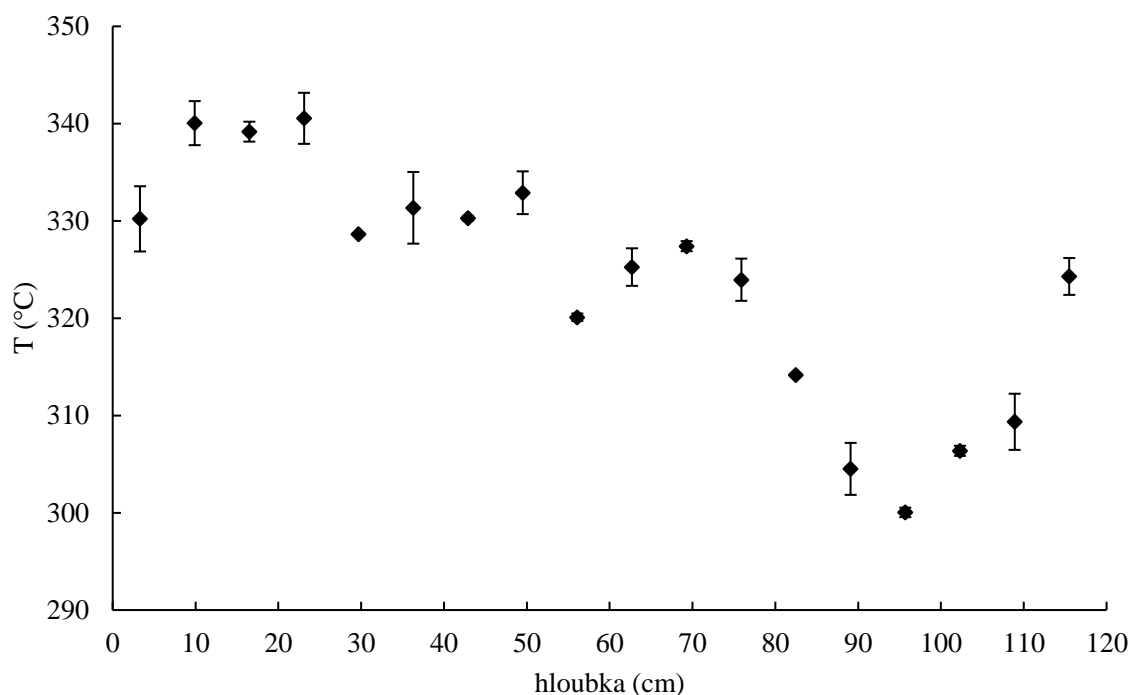
### 4.3 Vyhodnocení procesů během měření pomocí TGA

Měření probíhalo dle podmínek popsanych v kapitole 3.5, kde jsou charakterizovány i tři hlavní procesy probíhající během termického rozkladu rašeliny. Obrázek 25 zobrazuje graf znázorňující změnu hmotnosti u prvního procesu probíhajícího ve vzorku, a to uvolnění vody ze vzorku v rozmezí teplot od 0 do 150 °C. Procentuální obsah vody se pohyboval mezi 9–12 % a nebyla zaznamenána žádná závislost na hloubce. Tato skutečnost je zmíněna i v literatuře, kde M. Klavinš a kol. tvrdí: „První pík (v derivační TG křivce) označující ztrátu hygroskopicky vázané vody neprokazuje významné změny v závislosti na rašelinovém profilu“ [38].



Obrázek 25: Graf závislosti změny hmotnosti v intervalu 0–150 °C (uvolnění vody) na hloubce.

Jednotlivé procesy byly od sebe na TGA křivce zhruba rozeznatelné, pro přesné ohraničení těchto procesů byly stanoveny teplotní minima na křivce první derivace naměřeného procesu podle teploty. Tabulka 2, v příloze č. 1, uvádí naměřená data, kde T 1 značí teplotu končícího procesu uvolnění vody ze vzorku a počátek procesu rozkladu termolabilních látek a T 2 značí teplotu konce procesu rozkladu termolabilních látek a počátek rozkladu termostabilních látek. Grafické znázornění závislosti teploty určující konec rozkladu termolabilních látek a počátek rozkladu termostabilních látek na hloubce rašeliny zobrazuje Obrázek 26. Na základě dat zobrazených v grafu vyplývá, že docházelo ke změnám po určitých vrstvách. Podobné teploty vykazovaly vzorky do hloubky 20 cm, poté do cca 50 cm a do 80 cm. V hloubce 80–120 cm došlo nejprve k většímu poklesu a poté teplota opět stoupala. Pro podrobnější vysvětlení těchto změn by bylo třeba dalšího zkoumání.

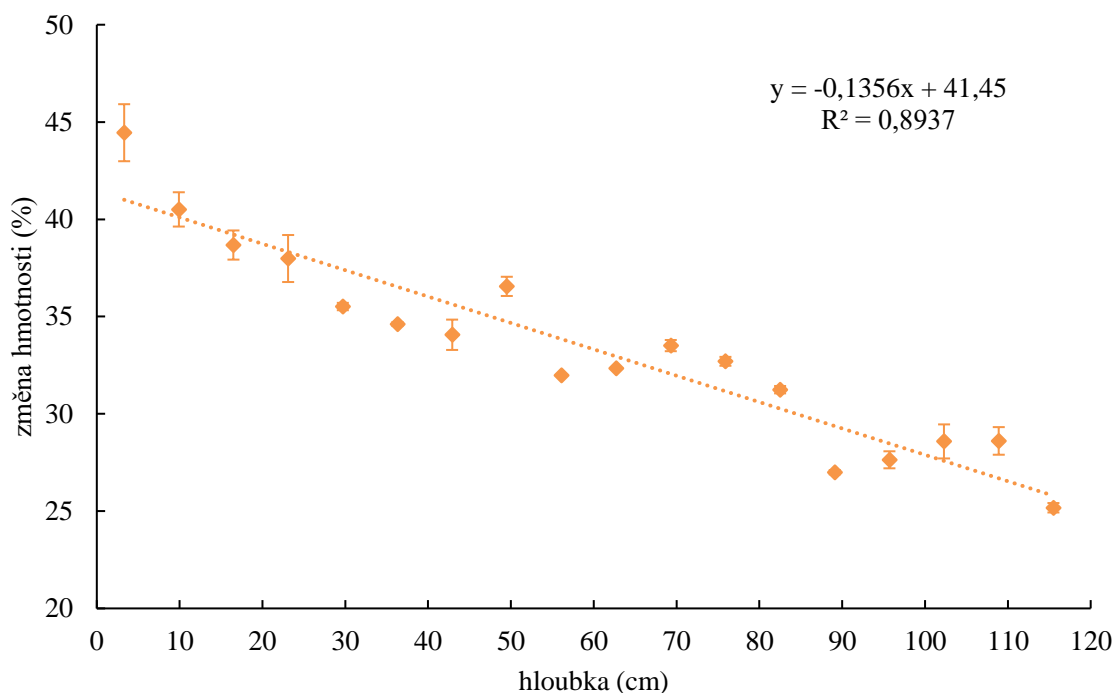


Obrázek 26: Graf závislosti počáteční teploty degradace termostabilní části na hloubce.

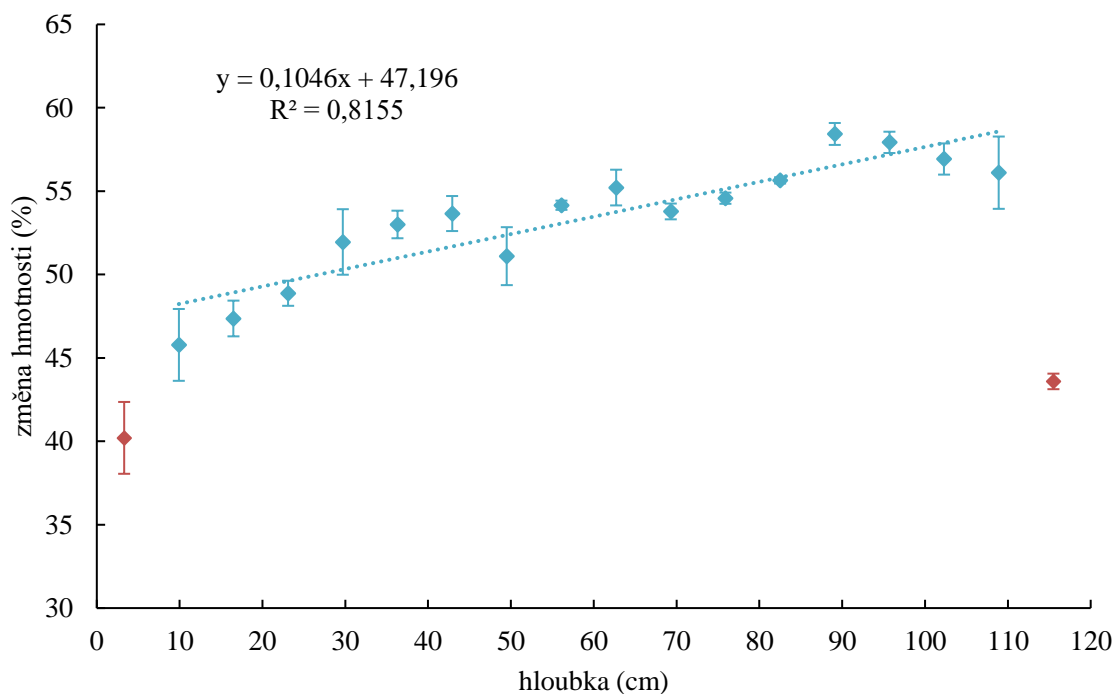
Závislost množství termolabilních látek, rozkládajících se v teplotním intervalu 150–340 °C, na hloubce zobrazuje Obrázek 27, kde je jasně patrný klesající trend. Opačný stoupající trend je znatelný na grafu (Obrázek 28), kde je znázorněna závislost množství termostabilních látek na hloubce, rozkládajících se v teplotním intervalu 340–600 °C. Z důvodu velké odlišnosti prvního (povrchového) a posledního (nejhlubšího) vzorku nebyly tyto data zahrnuty do naznačeného stoupajícího trendu a jsou v grafu zaznačeny samostatně. Odlišnost u povrchového vzorku lze vysvětlit větší podobností s organickou půdou než s rašelinou, kde se nacházely rostlinné nerozložené zbytky, které mohly ovlivnit měření. Odlišnost u nejhlubšího vzorku by mohla být způsobena možnou přítomností částic podloží v odebraném vzorku. Toto tvrzení podporuje i graf (Obrázek 29), který znázorňuje závislost nespalitelného minerálního zbytku na hloubce, kde u prvních 17 vzorků se hodnota pohybuje v rozmezí 2,5–5 %, a u posledního nejhlubšího vzorku bylo naměřeno 22 % nespalitelného minerálního materiálu.

Z již zmíněných grafů závislosti termolabilních a termostabilních látek na hloubce (Obrázek 27 a Obrázek 28) vyplývá, že v povrchových vrstvách dochází ještě k aktivním rozkladným procesům a k vytvoření jednodušších látek (lipidy, aminokyseliny, cukry a další menší strukturní jednotky obsahující alkoholové, fenolické a karboxylové funkční skupiny) a v hlubších vrstvách jsou tyto jednodušší struktury spojeny do huminových a fulvinových kyselin a složitých stabilních huminů [46]. Podobné závěry jsou zmíněny i v literatuře při DTG analýze, kde je publikováno, že intenzita druhého píku charakterizujícího termický rozklad labilních struktur klesá s rostoucím stupněm rozkladu rašeliny. Nejvíce výrazné změny byly zaznamenány u třetího procesu, kdy nejvyšší intenzity dosahovaly rašelinové huminové

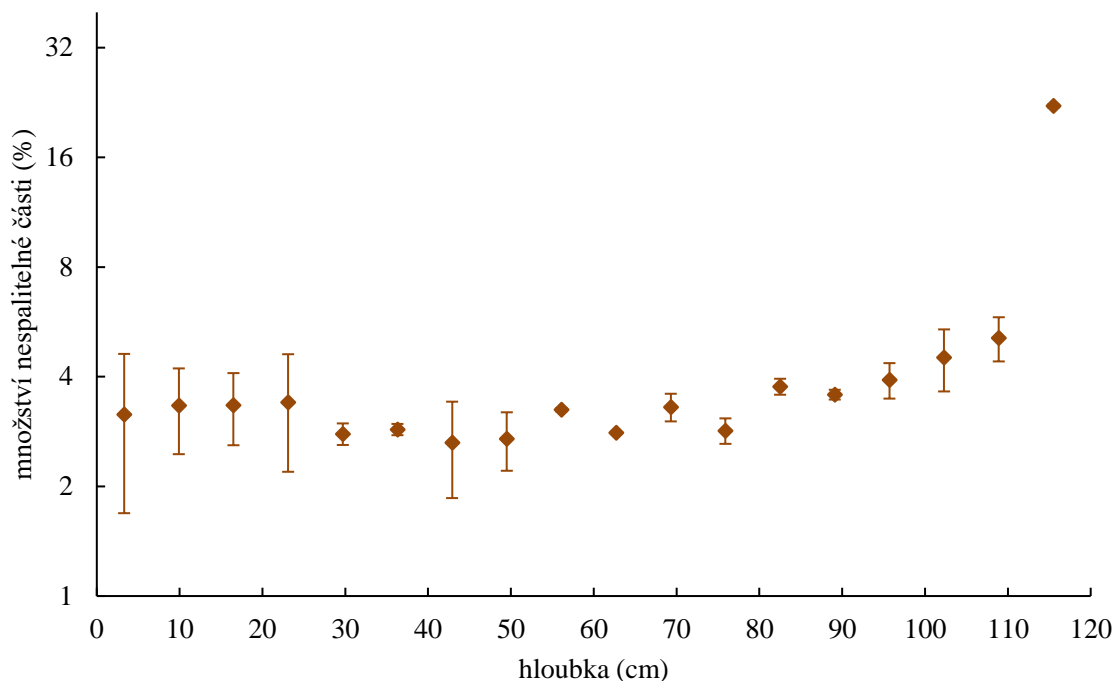
kyseliny. Tento proces je spojován s rozkladem více kondenzovaných aromatických struktur, které se nacházejí v molekulách huminových látek [38].



Obrázek 27: Graf závislosti změny hmotnosti v intervalu 150–340 °C (uvolnění termolabilních látek) na hloubce.



Obrázek 28: Graf závislosti změny hmotnosti v intervalu 340–600 °C (uvolnění termostabilních látek) na hloubce. Vyloučení prvního a posledního bodu z lineární regresní přímky z důvodu odlišnosti od celkové datové sady.



Obrázek 29: Graf závislosti množství nespalitelného zbytku (logaritmická osa y) na hloubce.

## 4.4 Vyhodnocení pH

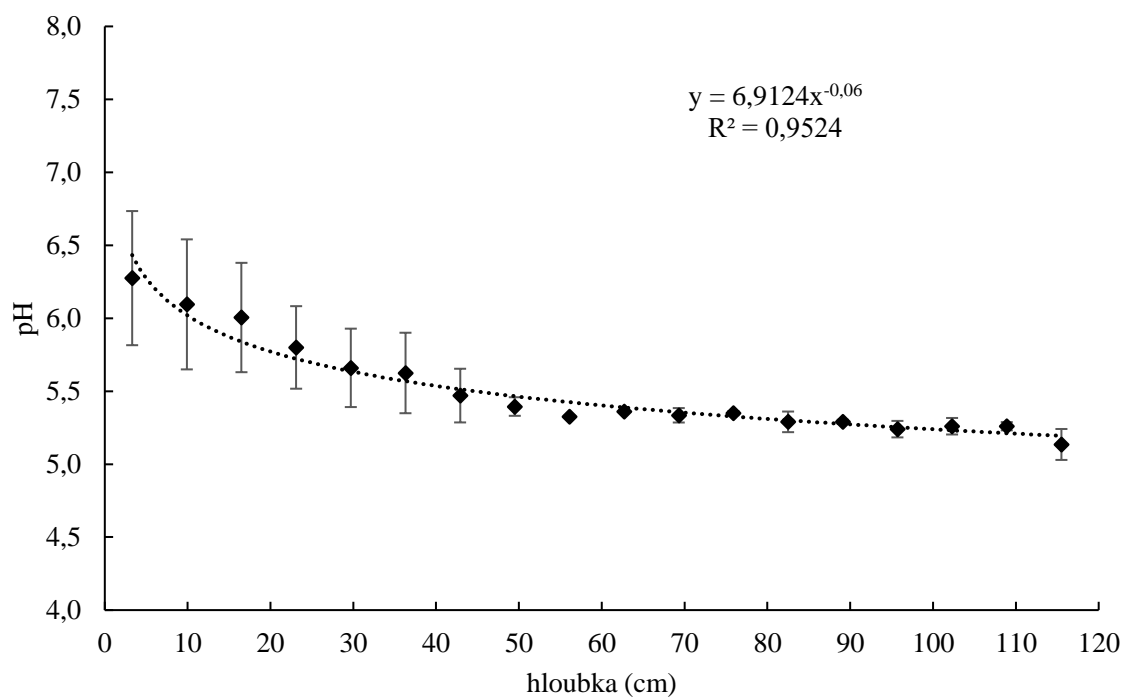
### 4.4.1 Na standardizovaném vzorku

Měření pH na standardizovaném vzorku probíhalo dle podmínek popsanych v kapitole 3.6.1. Bylo zkoumáno množství karboxylových skupin v rašelině, které je přímo úměrné spotřebě NaOH. Ustálení hodnoty pH po 24hodinovém měření naznačovalo, že v systému již žádné další změny nenastanou. Po provedení analýzy u všech vzorků byla spotřeba roztoku hydroxidu sodného o koncentraci 0,09 mol/l  $300 \mu\text{l} \pm 50 \mu\text{l}$ . Po opakování měření u prvních vzorků a dosažení odlišných výsledků bylo usouzeno, že tato metoda není vhodná pro zkoumání množství karboxylových skupin na vzorcích standardizované rašeliny. Měření mohlo být ovlivněno typem úpravy vzorků, kde mohlo dojít k nevratným procesům. Možným problémem mohla být absorpce  $\text{CO}_2$  ze vzduchu (i přes snahu dosáhnout uzavřeného systému), přičemž  $\text{CO}_2$  se mohlo zapojovat do dalších procesů v rašelině a mohlo znemožnit přesnost titrace. Nelze vyloučit ani proces hydrolýzy, která mohla probíhat při hydrataci vzorků rašeliny a pozitivně či negativně ovlivnit spotřebu NaOH. Dalším důvodem pro nepřesnost analýzy mohla být hydrofobicita standardizované rašeliny, i přes to, že byl vzorek minimálně 48 hodin před analýzou hydratován. V literatuře je zmíněno, že pokud se rašelina stane velmi suchým materiálem, může se vytvořit tzv. vodoodpudivá bariéra, která činí rašelinu obtížně smáčitelnou [47]. Ze všech zmíněných důvodů nejsou výsledky z tohoto měření v práci prezentovány.

### 4.4.2 Na mokré vzorku

Měření pH probíhalo dle podmínek popsanych v kapitole 3.6.2. Na grafu závislosti pH na hloubce (Obrázek 30) je patrná klesající exponenciální závislost. K poklesu pH došlo od povrchového vzorku, který dosáhl hodnoty pH 6,3 až po nejhlubší vzorek, který měl hodnotu

pH 5,1. Na základě těchto výsledků lze rašeliniště, ze kterého pocházely zkoumané vzorky rašeliny, zařadit dle charakteristik uvedených v kapitole 2.1.2.2 a 2.1.3 do skupiny mineotrofních geogenních rašelinišť, které přijímají vodu prošlou přes minerální podloží.



Obrázek 30: Graf závislosti pH na hloubce.

## 5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo pochopit mechanismy vazby vody v rašelině a prozkoumat možné závislosti v rámci hloubkového profilu rašeliniště pomocí termických analytických metod, konkrétně diferenciální kompenzační kalorimetrie a termogravimetrie. Pro doplnění informací bylo proměřeno pH.

Prvním měřením pro pochopení stability vodních molekulových můstků ve vzorcích rašeliny bylo měření na DSC. Při tomto měření byly zjištěny teploty, při kterých dochází k přerušení vodních molekulových můstků. Byla zjištěna teplota, při které začíná proces přerušení vazeb WaMB, která se pohybovala pro všechny zkoumané vzorky v rozmezí 42–44 °C, kdy spodní vrstvy dosahovali nižších teplot než horní, povrchové vrstvy. Tento výsledek ukazuje, že s rostoucí hloubkou rašelinové vrstvy se minimální teplota potřebná pro přerušení WaMB snižuje a celá struktura se tak stává méně stabilní. Druhou naměřenou teplotou byla střední teplota, při které dochází k přerušení WaMB, kde byla nalezena velká odlišnost u prvního, povrchového vzorku, který se strukturně více podobal půdě než typické rašelině. Teplota u povrchového vzorku byla o 10 °C vyšší než u ostatních vzorků rašeliny.

Další experiment při měření pomocí DSC se zabýval zkoumáním entalpie vypařování, kdy bylo zjištěno nižší měrné skupenské teplo vody pro většinu vzorků rašeliny (v rozmezí 1600–2125 J/g), než byla experimentálně naměřená hodnota pro čistou vodu (2144 kJ/kg). To naznačuje, že interakce vody v rašelině není tak silná.

Při měření pomocí TGA byly vyhodnoceny tři probíhající procesy. Bylo zjištěno množství vody ve vzorku, kdy se procentuální obsah pohyboval mezi 9–12 %. Druhým procesem bylo uvolnění termolabilních látek v teplotním rozsahu 150–340 °C. U tohoto procesu byl zaznamenaný klesající trend v rámci rašelinového profilu. Naopak u procesu rozkladu termostabilních látek v teplotním rozsahu 340–600 °C byl zaznamenaný stoupající trend.

Jedním z cílů práce bylo uplatnění dat pro charakterizaci kontaktního podloží. Bylo prokázáno, že nejhlubší vzorek obsahoval i částice podloží, což je podrobně popsáno v diskuzi výsledků. Předpokládá se, že se v této oblasti vyskytuje vápenec, ale pro určení konkrétního složení podloží by bylo vhodné provést elementární analýzu vzorků. Nicméně charakterizace typu podloží na základě analýzy povrchových vzorků rašeliny termickými analytickými metodami není pravděpodobně možné.

Z výsledků měření pH na mokřích vzorcích bylo rašeliniště, ze kterého pocházely vzorky rašeliny zařazeno do skupiny mineotrofních geogenních rašelinišť. Tyto rašeliniště vznikají na minerálním podloží a jsou napájeny převážně vodou, která prošla přes toto minerální podloží.

Z prezentovaných výsledků vyplývá, že rašeliny jsou citlivější na zvyšování teploty než minerální půdy (porovnání v části diskuze). Je důležité, aby tyto kumulační jednotky pro uhlík a CO<sub>2</sub>, zůstaly zachovány a je třeba ekosystémy rašelinišť i nadále zkoumat.

## 6 SEZNAM LITERÁRNÍCH ZDROJŮ

- [1] CRIS, R., S. BUCKMASTER, C. BAIN a M. REED. PEATLANDS AND CLIMATE CHANGE. *International Union for Conservation of Nature* [online]. 2017 [cit. 2019-04-30]. Dostupné z: [https://www.iucn.org/sites/dev/files/peatlands\\_and\\_climate\\_change\\_issues\\_brief\\_final.pdf](https://www.iucn.org/sites/dev/files/peatlands_and_climate_change_issues_brief_final.pdf)
- [2] ARTZ, Rebekka R.E., Sally JOHNSON, Patricia BRUNEAU et al. The potential for modelling peatland habitat condition in Scotland using long-term MODIS data. *Science of The Total Environment* [online]. 2019, **660**, 429-442 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.327. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://reader.elsevier.com/reader/sd/pii/S0048969718352124?token=0F89B659E31597B14116D2BA0854841119439AC90D81FC76CAD21A88C67C255B65C6E74F274EEDB86BEB36AF1911B419>
- [3] *Towards an assessment of the state of UK Peatlands* [online]. Peterborough: Joint Nature Conservation Committee, 2011 [cit. 2019-04-30]. ISSN: 0963 8901. Dostupné z: [http://jncc.defra.gov.uk/pdf/jncc445\\_web.pdf](http://jncc.defra.gov.uk/pdf/jncc445_web.pdf)
- [4] Peatlands and peat. In: *International Peatland Society* [online]. Finland, b.r. [cit. 2019-04-05]. Dostupné z: <http://www.peatociety.org/peatlands-and-peat>
- [5] JOOSTEN, Hans a Donal CLARKE. *Wise use of mires and peatlands: background and principles including a framework for decision-making* [online]. Greifswald: International Mire Conservation Group, 2002 [cit. 2019-02-28]. ISBN 95-197-7448-3.
- [6] WESTERVELD, Levi. Distribution of global peatlands. In: *Grid Arendal* [online]. 2017 [cit. 2019-04-16]. Dostupné z: <http://www.grida.no/resources/12546>
- [7] BOOTHROYD, I.M., F. WORRALL a T.E.H. ALLOTT. Variations in dissolved organic carbon concentrations across peatland hillslopes. *Journal of Hydrology* [online]. 2015, **530**, 372-383 [cit. 2019-03-07]. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2015.10.002. ISSN 00221694. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S002216941500760X>
- [8] URBANOVÁ, Zuzana, Tomáš PICEK, Tomáš HÁJEK, Ivana BUFKOVÁ a Eeva-Stiina TUUTTILA. Vegetation and carbon gas dynamics under a changed hydrological regime in central European peatlands. *Plant Ecology & Diversity* [online]. 2012, **5**(1), 89-103 [cit. 2019-03-08]. DOI: 10.1080/17550874.2012.688069. ISSN 1755-0874. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17550874.2012.688069>
- [9] Peatlands carbon cycle. In: *Grid Arendal* [online]. 2017 [cit. 2019-04-16]. Dostupné z: <http://www.grida.no/resources/12532>



- [10] MONTANARELLA, L., R.J.A. JONES a R. HIEDERER. The distribution of peatland in Europe. *Mires and Peat* [online]. 2006 [cit. 2019-04-17]. ISSN 1819-754X. Dostupné z: [https://esdac.jrc.ec.europa.eu/ESDB\\_Archive/octop/Resources/peatland\\_paper.pdf](https://esdac.jrc.ec.europa.eu/ESDB_Archive/octop/Resources/peatland_paper.pdf)
- [11] Peatland in Europe. In: *EUROPEAN SOIL DATA CENTRE* [online]. 2010 [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: [https://esdac.jrc.ec.europa.eu/ESDB\\_Archive/octop/Peatland.html](https://esdac.jrc.ec.europa.eu/ESDB_Archive/octop/Peatland.html)
- [12] JANOUŠEK, Josef. *Ekologická charakteristika organozemí a možnosti využití rašelin v oblasti vybraných ložisek Třeboňské pánve a Krušných Hor*. Brno, 2016. Disertační práce. Mendelova univerzita, Lesnická a dřevařská fakulta.
- [13] BORREN, Wiebe. *Carbon exchange in western Siberian watershed mires and implication for the greenhouse effect: a spatial temporal modeling approach* [online]. Utrecht: Koninklijk Nederlands Aardrijkskundig Genootschap, Faculteit Geowetenschappen Universiteit Utrecht, 2007 [cit. 2019-05-06]. Nederlandse geografische studies, 355. ISBN 978-90-6809-396-4. Dostupné z: <https://dspace.library.uu.nl/handle/1874/19580>
- [14] STRACK, Maria. *Peatlands and Climate Change* [online]. Finland: International Peat Society, 2008 [cit. 2019-04-06]. ISBN 978-952-99401-1-0. Dostupné z: <http://www.peatociety.org/sites/default/files/files/PeatlandsandClimateChangeBookIPS2008.pdf>
- [15] MARTIN, Abra F., Trevor C LANTZ a Elyn R HUMPHREYS. Ice wedge degradation and CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> emissions in the Tuktoyaktuk Coastlands, NT. *Arctic Science* [online]. 2017, **4**, 130-145 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1139/AS-2016-0011. ISSN 2368-7460. Dostupné z: <http://www.nrcresearchpress.com/doi/10.1139/AS-2016-0011>
- [16] IRIANA, Windy, Kenichi TONOKURA, Gen INOUE et al. Ground-based measurements of column-averaged carbon dioxide molar mixing ratios in a peatland fire-prone area of Central Kalimantan, Indonesia. *Scientific Reports* [online]. 2018, **8**(1) [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1038/s41598-018-26477-3. ISSN 2045-2322. Dostupné z: <http://www.nature.com/articles/s41598-018-26477-3>
- [17] Rašelina. JIRÁSEK, Jakub, Martin SIVEK a Petr LÁZNIČKA. *Ložiska nerostů* [online]. Ostrava: Anagram, 2010 [cit. 2019-04-07]. ISBN 978-80-7342-206-6.
- [18] PICCOLO, Alessandro. THE SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF HUMIC SUBSTANCES. *Soil Science* [online]. 2001, **166**(11), 810-832 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1097/00010694-200111000-00007. ISSN 0038-075X. Dostupné z: <http://www.suprahumic.unina.it/home/images/pdf/Soil%20Science%202002-supramolecular.pdf>
- [19] Vlastnosti huminových látek. In: *INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCES SOCIETY (Česká pobočka)* [online]. b.r. [cit. 2019-04-07]. Dostupné z: <http://www.ihss-cz.cz/o-huminovych-latkach.html>

- [20] VOJTA, Danijela, Martina VRANKIĆ, Marko BERTMER a Gabriele E. SCHAUMANN. Dehydration of  $\alpha$ -oxalic acid dihydrate: Structural, spectroscopic and thermal study with implications on the disruption of water molecular bridges in soil organic matter. *Thermochimica Acta* [online]. 2016, **643**, 73-82 [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1016/j.tca.2016.09.019. ISSN 00406031. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S004060311630260X>
- [21] AQUINO, Adelia J. A., Daniel TUNEGA, Hasan PAŠALIĆ, Gabriele E. SCHAUMANN, Georg HABERHAUER, Martin H. GERZABEK a Hans LISCHKA. Molecular Dynamics Simulations of Water Molecule-Bridges in Polar Domains of Humic Acids. *Environmental Science & Technology* [online]. 2011, **45**(19), 8411-8419 [cit. 2019-05-08]. DOI: 10.1021/es201831g. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es201831g>
- [22] Von Post Humification Scal. In: *BLACKLAND CENTRE* [online]. 2015-2019 [cit. 2019-02-07]. Dostupné z: <https://www.blacklandcentre.org/the-science/von-post-humification-scale/>
- [23] Von Post Scale. In: *Peat and Peatlands* [online]. Quebec, b.r. [cit. 2019-02-07]. Dostupné z: <http://peatmoss.com/what-is-peat-moss/peat-moss-formation-and-types/>
- [24] APODACA, Lori E. Peat. In: *Mineral commodity summaries 2010*. Washington: U.S. Geological Survey, 2010, s. 114-115. ISBN 978-1-4113-2666-8.
- [25] ROMÃO, Luciane P. C., Jamie R. LEAD, Julio C. ROCHA, Luciana Camargo de OLIVEIRA, André H. ROSA, André G. R. MENDONÇA a A dauto de Souza RIBEIRO. Structure and properties of brazilian peat: analysis by spectroscopy and microscopy. *Journal of the Brazilian Chemical Society* [online]. 2007, **18**(4), 714-720 [cit. 2019-04-07]. DOI: 10.1590/S0103-50532007000400008. ISSN 0103-5053. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/228498246\\_Structure\\_and\\_properties\\_of\\_Brazilian\\_peat\\_Analysis\\_by\\_Spectroscopy\\_and\\_Microscopy?opdsd=1](https://www.researchgate.net/publication/228498246_Structure_and_properties_of_Brazilian_peat_Analysis_by_Spectroscopy_and_Microscopy?opdsd=1)
- [26] HAINES, P. J. *Principles of thermal analysis and calorimetry* [online]. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2002 [cit. 2019-04-07]. ISBN 08-540-4610-0. Dostupné z: <http://td.chem.msu.ru/uploads/files/courses/special/specprac-ta/lit/Haines%20-%20Principles%20of%20Thermal%20Analysis%20and%20Calorimetry.pdf>
- [27] ŠTARHA, Pavel a Zdeněk TRÁVNÍČEK. *Termická analýza* [online]. Olomouc, 2011 [cit. 2019-04-16]. Dostupné z: [http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka\\_analyza.pdf](http://agch.upol.cz/userfiles/file/pdf/Termicka_analyza.pdf). Skripta. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra anorganické chemie.
- [28] MONTECCHIO, D, O FRANCIOSO, P CARLETTI, D PIZZEGHELLO, S CHERSICH, F PREVITALI a S NARDI. Thermal analysis (TG-DTA) and drift spectroscopy applied to investigate the evolution of humic acids in forest soil at different vegetation stages. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2006, **83**(2),

- 393-399 [cit. 2019-04-18]. DOI: 10.1007/s10973-005-7292-5. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-005-7292-5>
- [29] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMANOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza* [online]. VŠCHT Praha, 2012 [cit. 2019-05-01]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [30] GABBOTT, Paul. *Principles and applications of thermal analysis* [online]. Ames, Iowa: Blackwell Pub., 2008 [cit. 2019-04-16]. ISBN 978-1-4051-3171-1.
- [31] KODRE, ATTARDE YENDHE PATIL a BARGE. Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Journal of Pharmaceutical Analysis* [online]. 2014, **3**(3), 11-22 [cit. 2019-04-25]. ISSN 2321-0812. Dostupné z: <http://www.rroij.com/open-access/differential-scanning-calorimetry-a-review-11-22.pdf>
- [32] Typical DSC curve. In: *Biopharma technology* [online]. 2018 [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: <https://biopharma.co.uk/intelligent-freeze-drying/wp-content/uploads/sites/2/2018/08/Differential-Scanning-Calorimetry.jpg>
- [33] JOLY, Thierry. Scheme of power-compensation DSC. In: *ResearchGate* [online]. 2012 [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-power-compensation-DSC\\_fig4\\_221928351](https://www.researchgate.net/figure/Scheme-of-power-compensation-DSC_fig4_221928351)
- [34] DSC schema. In: *Liberal dictionary* [online]. b.r. [cit. 2019-04-16]. Dostupné z: <https://www.liberaldictionary.com/d-s-c/>
- [35] JOARDDER, Mohammad U.H., A. KARIM, C. KUMAR a Richard J. BROWN. Determination of Effective Moisture Diffusivity of Banana Using Thermogravimetric Analysis. *Procedia Engineering* [online]. 2014, **90**, 538-543 [cit. 2019-04-18]. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.769. ISSN 18777058. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1877705814028914>
- [36] CHAPMAN, S. J., J. BELL, D. DONNELLY a A. LILLY. Carbon stocks in Scottish peatlands. *Soil Use and Management* [online]. 2009, **25**(2), 105-112 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1111/j.1475-2743.2009.00219.x. ISSN 02660032. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1475-2743.2009.00219.x>
- [37] SVOZÍLEK, Roman. The United Kingdom vs. Great Britain. In: *Help for English* [online]. 2018 [cit. 2019-04-27]. Dostupné z: <https://www.helpforenglish.cz/article/2011121201-the-united-kingdom-vs-great-britain>
- [38] KLAVINŠ, M., L. ANSONE, J. TJUTRINS, I. SILAMIKELE a O. PURMALIS. Differential Thermal Analysis of Peat and Peat Humic Acids in Relation to Their Origin. *Mires and Peat* [online]. 2010, , 207-214 [cit. 2019-04-09]. Dostupné z: [https://www.lu.lv/fileadmin/user\\_upload/lu\\_portal/projekti/vpp/kuudra/Miresandpeat/mires-peat\\_207-214.pdf](https://www.lu.lv/fileadmin/user_upload/lu_portal/projekti/vpp/kuudra/Miresandpeat/mires-peat_207-214.pdf)

- [39] CIHLÁŘ, Zdeněk, Lucy VOJTOVÁ, Lenka MICHLOVSKÁ a Jiří KUČERÍK. Preparation and hydration characteristics of carbodiimide crosslinked lignite humic acids. *Geoderma* [online]. 2016, (274), 10-17 [cit. 2019-02-28]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2016.03.009>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016706116301197>
- [40] PH-Stat Theory and Practice. In: *Instruments smart solutions and service* [online]. Zürich, 2009 [cit. 2019-02-28]. Dostupné z: [https://www.igz.ch/downloads/8168/pH-Stat\\_T&P-E%20low%20res.pdf](https://www.igz.ch/downloads/8168/pH-Stat_T&P-E%20low%20res.pdf)
- [41] KUČERÍK, Jiří, Pavel ONDRUCH, Yamuna KUNHI MOUVENCHERY a Gabriele E. SCHAUMANN. Formation of Water Molecule Bridges Governs Water Sorption Mechanisms in Soil Organic Matter. *Langmuir* [online]. 2018, **34**(40), 12174-12182 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b02270. ISSN 0743-7463. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.langmuir.8b02270>
- [42] KUČERÍK, Jiří, Petra BURSÁKOVÁ, Alena PRŮŠOVÁ, Lucie GREBÍKOVÁ a Gabriele Ellen SCHAUMANN. Hydration of humic and fulvic acids studied by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. 2012, **110**(1), 451-459 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1007/s10973-011-2178-1. ISSN 1388-6150. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10973-011-2178-1>
- [43] ŠNITA, Dalimil. *Chemické inženýrství I* [online]. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2005 [cit. 2019-04-28]. ISBN 80-708-0589-7.
- [44] Heat of vaporization. In: *The Free Dictionary* [online]. b.r. [cit. 2019-04-29]. Dostupné z: <https://www.thefreedictionary.com/Heat+of+evaporation>
- [45] Fluids - Latent Heat of Evaporation. In: *The Engineering ToolBox* [online]. 2003 [cit. 2019-04-29]. Dostupné z: [https://www.engineeringtoolbox.com/fluids-evaporation-latent-heat-d\\_147.html](https://www.engineeringtoolbox.com/fluids-evaporation-latent-heat-d_147.html)
- [46] POSPÍŠILOVÁ, Lubica, Pavel FORMANEK, Jiri KUCERIK, Tibor LIPTAJ, Tomas LOSAK a Anna MARTENSSON. *Land use effects on carbon quality and soil biological properties in Eutric Cambisol* [online]. 2011, **61**(7), 661-669 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1080/09064710.2010.539576. ISSN 0906-4710. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/09064710.2010.539576>
- [47] DEKKER, L.W. a C.J. RITSEMA. Wetting patterns and moisture variability in water repellent Dutch soils. *Journal of Hydrology* [online]. 2000, **231-232**, 148-164 [cit. 2019-04-30]. DOI: 10.1016/S0022-1694(00)00191-8. ISSN 00221694. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/publication/284349374\\_Dekker\\_LW\\_Ritsema\\_CJ\\_2000\\_Wetting\\_patterns\\_and\\_moisture\\_variability\\_in\\_water\\_repellent\\_Dutch\\_soils\\_Journal\\_of\\_Hydrology\\_231-232\\_148-164](https://www.researchgate.net/publication/284349374_Dekker_LW_Ritsema_CJ_2000_Wetting_patterns_and_moisture_variability_in_water_repellent_Dutch_soils_Journal_of_Hydrology_231-232_148-164)

## **7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK**

DSC	Diferenční kompenzační kalorimetrie (Differential scanning calorimetry)
DTG	Derivační termogravimetrie
NaOH	Hydroxid sodný
TG	Termogravimetrie
TGA	Termogravimetrická analýza
WaMB	Vodní molekulové můstky (Water molecule bridge)

## 8 PŘÍLOHY

### Příloha 1

*Tabulka 2: Naměřené teploty, ohraničující jednotlivé procesy při TGA analýze*

číslo vzorku	hloubka (cm)	T 1 (°C)	T 2 (°C)
1	0–6,5	139,8	330,2
2	6,5–13	148,9	340,1
3	13–19,9	150,8	339,2
4	19,5–26	145,7	340,5
5	26–32,5	137,0	328,7
6	32,5–39	142,5	331,3
7	39–45,5	143,4	330,3
8	45,5–52	142,5	332,9
9	52–58,5	139,0	320,1
10	58,5–65	139,4	325,3
11	65–71,5	141,3	327,4
12	71,5–78	131,6	324,0
13	78–84,5	133,8	314,2
14	84,5–91	142,9	304,5
15	91–97,5	136,0	300,0
16	97,5–104	143,0	306,4
17	104–110,5	142,5	309,4
18	110,5–117	138,2	324,3